

English Translation of JP2004-349007

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Laid-Open Patent Application (A)

(11) Publication of Laid-Open Patent Application: No. 2004-349007(P2004-349007)

(43) Publication Date: December 9, H16 (2004.12.9)

(51)	Int. Cl. <sup>7</sup>	F1	Theme Code (Reference)
	H05B 33/14	H05B 33/14 A	3K007
	H05B 33/22	H05B 33/22 B	
		H05B 33/22 D	
		H05B 33/22 Z	

Request for Examination: Not made

Number of Claims: 6 OL (30 pages in total)

(21) Patent Application No.: 2003-141973 (P2003-141973)

(22) Date of Application: May 20, H15 (2003.5.20)

(71) Applicant: 000183646

Idemitsu Kosan Co., LTD

No. 1-1, 3 chome, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

(74) Agent: 100086759

Patent Attorney, Kihei Watanabe

(72) Inventor: Hisayuki Kawamura

1280, Kamiizumi, Sodegaura, Chiba

F Term (Reference) 3K007 AB06 DB03 EA00 EC00 FA01

(54) [Title of the Invention] ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND DISPLAY DEVICE

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved] To provide an organic EL element which can perform low voltage driving, though it has a thick film structure.

[Means for Solution] An organic electroluminescence element 1 which includes an anode 12 and a cathode 16, which form a pair of electrodes, and a light emitting layer 14 made of an organic compound interposed between the electrodes, is characterized in

that a charge transporting layer 13 made of an organic compound exists between the light emitting layer 14 and at least one of the anode 12 and the cathode 16 and in that a structure of laminating the charge transporting layers 13 with an inorganic compound layer 17 interposed therebetween is used.

[Selected Drawing] FIG. 1

[Scope of Claims]

[Claim 1]

An organic electroluminescence element including an anode and a cathode, which form a pair of electrodes, and a light emitting layer made of an organic compound interposed between the electrodes, characterized in that a charge transporting layer made of an organic compound exists between the light emitting layer and at least one of the anode and the cathode, and in that a structure is employed, in which the charge transporting layers are laminated with an inorganic compound layer interposed therebetween.

[Claim 2]

The organic electroluminescence element according to Claim 1, characterized in that hole transporting layers exist as the charge transporting layers between the anode and the light emitting layer, and a structure in which the hole transporting layers are laminated with the inorganic compound layer interposed therebetween is employed.

[Claim 3]

The organic electroluminescence element according to Claim 1, characterized in that electron transporting layers exist as the charge transporting layers between the cathode and the light emitting layer, and a structure in which the electron transporting layers are laminated with the inorganic compound layer interposed therebetween is employed.

[Claim 4]

The organic electroluminescence element according to any one of Claims 1 ~ 3, characterized in that the inorganic compound layer contains at least one element of groups 3 ~ 12 in the periodic table.

[Claim 5]

The organic electroluminescence element according to Claim 4, characterized in that the inorganic compound layer which exists in the hole transporting layers further contains at least one element of groups 1 ~ 2 in the periodic table.

[Claim 6]

A display device including a display screen, formed by including the organic electroluminescence element described in any one of Claims 1 ~ 5.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to an organic electroluminescence element, and in

more detail, relates to an organic electroluminescence element, characterized in that charge transporting layers are laminated with an inorganic compound layer interposed therebetween.

[0002]

[Related Art]

An electroluminescence element using electroluminescence (hereinafter, electroluminescence is abbreviated as "EL".) has features such as having high visibility because it is self-luminous type, and being superior in resistance to shock since it is a complete solid state element; accordingly, applications thereof as a light emitting element in various display devices are focused.

[0003]

This EL element includes an inorganic EL element using an inorganic compound as a light emitting material, and an organic EL element using an organic compound as a light emitting material. Particularly, the organic EL element is developed as a next-generation light emitting element, since an applied voltage can be drastically reduced, full-colorization can be easily performed, power consumption is little, and surface emitting is possible.

[0004]

As a structure of this organic EL element, a structure of an anode/ a light emitting layer/ a cathode is basic, and a structure appropriately providing this with a hole injection · transporting layer or an electron injection layer, for example, a structure of an anode/ a hole injection · transporting layer/ a light emitting layer/ a cathode or a structure of an anode/ a hole injection · transporting layer/ a light emitting layer/ an electron injection layer/ a cathode is known. Here, the hole injection · transporting layer has a function of injecting holes from the anode and transporting them to the organic light emitting layer, and further, the hole injection layer and the hole transporting layer are separately manufactured in some cases. The electron injection layer has a function of injecting electrons from the cathode and transporting them to the organic light emitting layer. In addition, the organic light emitting layer has a function of receiving the injections of the holes and electrons and a function of emitting light by a recombination of the holes and electrons.

[0005]

Since the organic EL element has an ultrathin film of only 100 ~ 1000 nm, which is interposed between the electrodes, light emission with high brightness can be obtained at a low voltage of several V ~ several tens V. On the contrary, due to such an ultrathin film, a short circuit or a pixel defect affected by a minute projection over a

substrate or the electrode often occurs, which has become, in fact, a big problem. Although a method of making a thick organic compound layer interposed between electrodes is known in order to prevent this, a driving voltage is, on the other hand, increased; accordingly, a technique is disclosed, in which an organic EL element is thickened without increasing the voltage.

[0006]

For example, a technique is disclosed, in which an amine compound is dispersed in a polymer, doping is performed by adding an oxide, and it is applied to form a hole transporting layer of an organic EL element (ref. Non-patent Document 1, for example). However, in the application method, it is known that a residual solvent exists in a thin film and defects are formed by reacting with an electrode of the organic EL element.

[0007]

There is also a method of forming a similar hole transporting layer by co-evaporating an oxide which can be evaporated and an amine compound (ref. Patent Document 1, for example). However, the method is not suitable for obtaining a long-lived organic EL element, since an oxidizing dopant is diffused in accordance with the driving of an element and a light emitting layer is often affected.

[0008]

[Non-patent Document 1]

Written by Yoshio Taniguchi, "Low Driving Voltage Thick Film Organic EL Element", M&BE Vol. 10, No. 1 (1999) p. 20-28

[Patent Document 1]

Japanese Patent Laid-Open No. 2000-315580

[0009]

[Problems to be Solved by the Invention]

In consideration of the above problems, it is an object of the present invention to provide an organic EL element which can perform low voltage driving, though it has a thick film structure.

[0010]

[Means to Solve the Problem]

In order to solve this problem, the present inventors found that low voltage driving is possible even with having a thick film structure, by using a structure in which charge transporting layers are laminated with an inorganic compound layer interposed therebetween, and thus they have completed the present invention.

[0011]

According to a first mode of the present invention, an organic electroluminescence element including an anode and a cathode, which form a pair of electrodes, and a light emitting layer made of an organic compound interposed between the electrodes is provided, which is characterized in that a charge transporting layer made of an organic compound exists between the light emitting layer and at least one of the anode and the cathode, and in that a structure is employed, in which these charge transporting layers are laminated with an inorganic compound layer interposed therebetween.

[0012]

According to a second mode of the present invention, a display device formed by including the above-described organic electroluminescence element is provided. The organic EL element of the present invention can be used in screens of various display devices such as a consumer TV, a large-displaying display, and a display screen of a cellular phone, by combining with a known structure.

[0013]

[Embodiment Mode of the Invention]

Hereinafter, the present invention is explained in detail. An organic EL element of the present invention includes at least a pair of electrodes and a light emitting layer made of an organic compound, which is interposed between the electrodes. In addition, it is characterized in that a charge transporting layer made of an organic compound exists between the light emitting layer and at least one of the electrodes, and a structure is employed, in which the charge transporting layers are laminated with an inorganic compound layer interposed therebetween. Here, the charge transporting layer refers to a layer made of an organic compound and having a function of transporting holes or electrons from an electrode to a light emitting layer and, for example, indicates a hole transporting layer, a hole injection layer, an electron transporting layer, an electron injection layer, or the like.

[0014]

FIG. 1 is a cross-sectional view of an organic EL element, showing one embodiment mode of the invention. An organic EL element 1 has a structure in which an anode 12, a hole transporting layer (charge transporting layer) 13, a light emitting layer 14, an electron transporting layer (charge transporting layer) 15, and a cathode 16 are laminated in this order over a substrate 11, and a structure in which the hole transporting layers (charge transporting layers) 13 are laminated with an inorganic compound layer 17 interposed therebetween. The substrate 11 is a substrate which supports the organic EL element. The anode 12 plays a role for injecting holes to the

hole transporting layer 13 or the light emitting layer 14. The hole transporting layer 13 is a layer for supporting the injection of the holes to the light emitting layer 14 and transporting the holes to a light emitting region. The cathode 16 plays a role for injecting electrons to the electron transporting layer 15 or the light emitting layer 14. The electron transporting layer 15 is a layer for supporting the injection of the electrons to the light emitting layer 14. The light emitting layer 14 mainly provides an area for a recombination of the electrons and the holes and leads this to light emission.

[0015]

In the organic EL element 1, a structure is used, in which the hole transporting layers 13 are laminated with the inorganic compound layer 17 interposed therebetween. By thickening the hole transporting layer which is a charge transporting layer, a short circuit of the element or a pixel defect can be prevented. However, in a case of a hole transporting layer of a single layer which is conventionally common, since a driving voltage of an element is drastically increased as a film thickness of the hole transporting layer is increased, there is a limitation on thickening the hole transporting layer. On the other hand, by employing the structure of laminating the hole transporting layers 13 with the inorganic compound layer 17 interposed therebetween as in the present invention, a driving voltage can be prevented from being increased in accordance with the increase of the hole transporting layer 13 in thickness. Accordingly, the hole transporting layer 13 can be thickened more than in the case of the hole transporting layer 13 of a single layer, and thereby a short circuit of the organic EL element or the pixel defect can be prevented efficiently. Note that, in this embodiment mode, a structure in which only the hole transporting layers 13 are laminated with the inorganic compound layer 17 interposed therebetween is used; however, a laminate structure of both the hole transporting layers 13 and the electron transporting layers 15 may be used, and a laminate structure of only the electron transporting layers 15 may also be used.

[0016]

In addition, in this embodiment mode, the number of the laminated hole transporting layers 13 is three; however, it is not limited to this. The number of the laminated hole transporting layers 13 is preferably 2 ~ 10. Each of the hole transporting layers 13 may be either different or the same. Similarly, the number of the laminated inorganic compound layers 17 is two; however, it is not limited to this. The number of the laminated inorganic compound layers 17 is preferably 1 ~ 9. Note that, in the case of forming two or more inorganic compound layers 17, each of the layers may be different or the same.

[0017]

A film thickness of the inorganic compound layer 17 is selected from a range of several nm ~ several tens nm. Specifically, it is 1 ~ 20 nm, preferably 1 ~ 10 nm. In addition, it is preferable that a film thickness of the hole transporting layer 13 is appropriately selected from a range of 5 nm ~ 5  $\mu$ m, and particularly, it is preferably set in a range of 5 nm ~ 100 nm. Note that, in the case of having a structure of laminating the electron transporting layers 15 with the inorganic compound layer 17 interposed therebetween, it is preferable to have a similar film thickness and the similar lamination number to that of the hole transporting layers 13.

[0018]

In the present invention, it is preferable that the inorganic compound layer is an inorganic compound layer containing at least one element of group 3 ~ 12 in the periodic table. Note that, in the present specification, the periodic table refers to a long-period type periodic table. In specific, it is an oxide, sulfide, chalcogenide, halide, nitride, or phosphide of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, or the like. Preferably, it is vanadium oxide, manganese oxide, nickel oxide, molybdenum oxide, tungsten oxide, iridium oxide, cadmium sulfide, molybdenum sulfide, zinc sulfide, copper iodide, silver bromide, or the like. These inorganic compounds may be singly used, and a combination of two or more kinds may also be used.

[0019]

The inorganic compound layer more preferably contains at least one element of group 1 ~ 2 in the periodic table. Specifically, it is Li, Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba, or the like or an oxide, sulfide, chalcogenide, halide, nitride, phosphide, or the like of the element. Preferably, it is lithium, lithium fluoride, lithium oxide, sodium, sodium fluoride, sodium chloride, magnesium fluoride, magnesium oxide, calcium, cesium, cesium oxide, cesium fluoride, cesium iodide, barium oxide, barium chloride, or the like. These inorganic compounds may be singly used, and a combination of two or more kinds may be used.

[0020]

Hereinafter, a structure and each member of the organic EL element will be explained.

#### (1) Structure of Organic EL Element

As the structure of the organic EL element, a structure of

- ▲ 1 ▼ an anode/ a hole transporting band/ a light emitting layer/ a cathode
- ▲ 2 ▼ an anode/ a light emitting layer/ an electron transporting band/ a cathode
- ▲ 3 ▼ an anode/ a hole transporting band/ a light emitting layer/ an electron



transporting band/ a cathode

▲ 4 ▼ an anode/ a hole transporting band/ a light emitting layer/ an attachment improvement layer/ a cathode

▲ 5 ▼ an anode/ an insulating layer/ a hole transporting band/ a light emitting layer/ an electron transporting band/ a cathode

▲ 6 ▼ an anode/ a hole transporting band/ a light emitting layer/ an electron transporting band/ an insulating layer/ a cathode

▲ 7 ▼ an anode/ an inorganic semiconductor layer/ an insulating layer/ a hole transporting band/ a light emitting layer/ an insulating layer/ a cathode

▲ 8 ▼ an anode/ an insulating layer/ a hole transporting band/ a light emitting layer/ an electron transporting band/ an insulating layer/ a cathode

or the like can be given. These structures are formed over a substrate. In these structures, a structure of ▲ 3 ▼, ▲ 5 ▼, or ▲ 6 ▼ is usually and preferably used. Note that the present invention is not limited to these. Further, the hole transporting band includes at least one hole transporting layer or the above-described laminated hole transporting layers with the inorganic compound layer interposed therebetween, and it includes a hole injection layer or the like if necessary. The electron transporting band includes at least one electron transporting layer or the above-described electron transporting layers with the inorganic compound layer interposed therebetween, and it includes an electron injection layer or the like if necessary.

[0021]

## (2) Light Transmitting Substrate

The organic EL element of the present invention is manufactured over a light transmitting substrate. The light transmitting substrate herein refers to a substrate which supports the organic EL element, and preferably is a flat and smooth substrate whose transmittance of light in a visible region of 400 ~ 700 nm is 50 % or more. Specifically, a glass plate, a polymer plate, or the like can be given. As the glass plate, a soda-lime glass, a barium strontium-containing glass, a flint glass, an aluminosilicate glass, a borosilicate glass, a barium borosilicate glass, quartz, or the like can be given. As the polymer plate, polycarbonate, acrylic, polyethylene terephthalate, polyether sulfide, polysulfone, or the like can be given. Note that the above structure is for the case of an element in which light emitted from the light emitting layer is taken out from a substrate side; however, it is not limited to this, and the light can be taken out from an opposite side of the substrate. In this case, the substrate is not necessarily transparent.

[0022]

## (3) Anode

The anode of the organic thin film EL element plays a role for the injection of holes to the hole transporting layer or the light emitting layer, and effectively has a work function of 4.5 eV or more. As a specific example of an anode material used in the present invention, indium tin oxide alloy (ITO), tin oxide (NESA), gold, silver, platinum, copper, or the like is applicable.

[0023]

The anode can be manufactured by forming a thin film of these electrode substances by a method such as a vapor-deposition method or a sputtering method. In the case of extracting light emission, which is generated from the light emitting layer, from the anode, it is preferable that a transmittance of the anode with respect to light emission is set at more than 10 %. In addition, a sheet resistance of the anode is preferably several hundreds  $\Omega/\square$  or less. Although a thickness of the anode depends on materials, it is usually selected from a range of 10 nm ~ 1  $\mu\text{m}$ , preferably 10 ~ 200 nm.

[0024]

#### (4) Light Emitting Layer

The light emitting layer of the organic EL element has following functions. In other words, it has

▲ 1 ▼ Injecting Function; a function capable of injecting holes from the anode or the hole injection layer, and of injecting electrons from the cathode or the electron injection layer, when applying an electric field

▲ 2 ▼ Transporting Function; a function of transporting the injected charges (electrons and holes) with power of the electric field

▲ 3 ▼ Light Emitting Function; a function of leading light emission by providing an area for a recombination of the electrons and holes.

[0025]

Note that there may be a difference between the easiness of injecting holes and electrons, and it is preferable that one of the charges is transported, although the transporting function indicated by mobility of the holes and electrons may vary. As a method of forming this light emitting layer, a known method such as, for example, a vapor-deposition method, a spin coating method, or an LB method can be applied. In particular, the light emitting layer is preferably a molecule deposition film. Here, the molecule deposition film refers to a thin film formed by depositing a material compound in a gaseous state or a film formed by solidifying a material compound in a solution state or a liquid state, and this molecule deposition film can be normally separated from a thin film (molecule accumulation film) formed by an LB method,

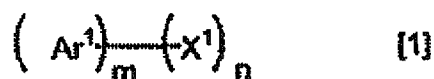
based on a difference of an aggregation structure or a higher-order-structure or a functional difference due to it.

[0026]

As disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. S57-51781, a light emitting layer can be formed by, after dissolving a binding agent such as a resin and a material compound in a solvent to form a liquid solution, making a thinner film of it by a spin coating method or the like. Although a material known as a long-lived light emitting material can be used as a material used for the light emitting layer, it is preferable to use the material indicated by Formula [1] as the light emitting material.

[0027]

[Chemical Formula 1]



(In the formula,  $\text{Ar}^1$  denotes an aromatic ring having a nuclear carbon number of 6 ~ 50, and  $\text{X}^1$  denotes a substituent. The  $m$  is an integer of 1 ~ 5 and  $n$  is an integer of 0 ~ 6. Note that, in the case of  $m \geq 2$ , each  $\text{Ar}^1$  may be the same or different, and in the case of  $n \geq 2$ , each  $\text{X}^1$  may be the same or different. Preferably, the  $m$  is 1 ~ 2, and the  $n$  is 0 ~ 4.)

[0028]

As a specific example of  $\text{Ar}^1$ , a phenyl ring, a naphthyl ring, an anthracene ring, a biphenylene ring, an azulene ring, an acenaphthylene ring, a fluorene ring, a phenanthrene ring, a fluoranthene ring, an acephenanthrylene ring, a triphenylene ring, a pyrene ring, a chrysene ring, a naphthacene ring, a picene ring, a perylene ring, a pentaphene ring, a pentacene ring, a tetraphenylene ring, a hexaphene ring, a hexacene ring, a rubicene ring, a coronene ring, a trinaphthylene ring, or the like can be given. Preferably, a phenyl ring, a naphthyl ring, an anthracene ring, an acenaphthylene ring, a fluorene ring, a phenanthrene ring, a fluoranthene ring, a triphenylene ring, a pyrene ring, a chrysene ring, a perylene ring, a trinaphthylene ring, or the like can be given. Further preferably, a phenyl ring, a naphthyl ring, an anthracene ring, a fluorene ring, a phenanthrene ring, a fluoranthene ring, a pyrene ring, a chrysene ring, a perylene ring, or the like can be given.

[0029]

A specific example of  $\text{X}^1$  is a substituted or unsubstituted aromatic group having a nuclear carbon number of 6 ~ 50, a substituted or unsubstituted aromatic heterocyclic group having a nuclear carbon number of 5 ~ 50, a substituted or

unsubstituted alkyl group having a carbon number of 1 ~ 50, a substituted or unsubstituted alkoxy group having a carbon number of 1 ~ 50, a substituted or unsubstituted aralkyl group having a carbon number of 1 ~ 50, a substituted or unsubstituted aryloxy group having a nuclear carbon number of 5 ~ 50, a substituted or unsubstituted arylthio group having a nuclear carbon number of 5 ~ 50, a substituted or unsubstituted carboxyl group having a carbon number of 1 ~ 50, a substituted or unsubstituted styryl group, a halogen group, a cyano group, a nitro group, a hydroxyl group, or the like.

[0030]

As an example of the substituted or unsubstituted aromatic group having a nuclear carbon number of 6 ~ 50, a phenyl group, a 1-naphthyl group, a 2-naphthyl group, a 1-anthryl group, a 2-anthryl group, a 9-anthryl group, a 1-phenanthryl group, a 2-phenanthryl group, a 3-phenanthryl group, a 4-phenanthryl group, a 9-phenanthryl group, a 1-naphthacenyl group, a 2-naphthacenyl group, a 9-naphthacenyl group, a 1-pyrenyl group, a 2-pyrenyl group, a 4-pyrenyl group, a 2-biphenylyl group, a 3-biphenylyl group, a 4-biphenylyl group, a p-terphenyl-4-yl group, a p-terphenyl-3-yl group, a p-terphenyl-2-yl group, an m-terphenyl-4-yl group, an m-terphenyl-3-yl group, an m-terphenyl-2-yl group, an o-tolyl group, an m-tolyl group, a p-tolyl group, a p-t-butylphenyl group, a p-(2-phenylpropyl)phenyl group, a 3-methyl-2-naphthyl group, a 4-methyl-1-naphthyl group, a 4-methyl-1-anthryl group, a 4'-methylbiphenylyl group, a 4''-t-butyl-p-terphenyl-4-yl group, a 2-fluorenyl group, a 9,9-dimethyl-2-fluorenyl group, a 3-fluoranthenyl group, or the like can be given.

[0031]

Preferably, a phenyl group, a 1-naphthyl group, a 2-naphthyl group, a 9-phenanthryl group, a 1-naphthacenyl group, a 2-naphthacenyl group, a 9-naphthacenyl group, a 1-pyrenyl group, a 2-pyrenyl group, a 4-pyrenyl group, a 2-biphenylyl group, a 3-biphenylyl group, a 4-biphenylyl group, an o-tolyl group, an m-tolyl group, a p-tolyl group, a p-t-butylphenyl group, a 2-fluorenyl group, a 9,9-dimethyl-2-fluorenyl group, a 3-fluoranthenyl group, or the like can be given.

[0032]

As the substituted or unsubstituted aromatic heterocyclic group having a nuclear carbon number of 5 ~ 50, a 1-pyrrolyl group, a 2-pyrrolyl group, a 3-pyrrolyl group, a pyrazinyl group, a 2-pyridinyl group, a 3-pyridinyl group, a 4-pyridinyl group, a 1-indolyl group, a 2-indolyl group, a 3-indolyl group, a 4-indolyl group, a 5-indolyl group, a 6-indolyl group, a 7-indolyl group, a 1-isoindolyl group, a 2-isoindolyl group, a 3-isoindolyl group, a 4-isoindolyl group, a 5-isoindolyl group, a 6-isoindolyl group, a

7-isoindolyl group, a 2-furyl group, a 3-furyl group, a 2-benzofuranyl group, a 3-benzofuranyl group, a 4-benzofuranyl group, a 5-benzofuranyl group, a 6-benzofuranyl group, a 7-benzofuranyl group, a 1-isobenzofuranyl group, a 3-isobenzofuranyl group, a 4-isobenzofuranyl group, a 5-isobenzofuranyl group, a 6-isobenzofuranyl group, a 7-isobenzofuranyl group, a quinolyl group, a 3-quinolyl group, a 4-quinolyl group, a 5-quinolyl group, a 6-quinolyl group, a 7-quinolyl group, a 8-quinolyl group, a 1-isoquinolyl group, a 3-isoquinolyl group, a 4-isoquinolyl group, a 5-isoquinolyl group, a 6-isoquinolyl group, a 7-isoquinolyl group, a 8-isoquinolyl group, a 2-quinoxaliny group, a 5-quinoxaliny group, a 6-quinoxaliny group, a 1-carbazolyl group, a 2-carbazolyl group, a 3-carbazolyl group, a 4-carbazolyl group, a 9-carbazolyl group, a 1-phenanthridinyl group, a 2-phenanthridinyl group, a 3-phenanthridinyl group, a 4-phenanthridinyl group, a 6-phenanthridinyl group, a 7-phenanthridinyl group, a 8-phenanthridinyl group, a 9-phenanthridinyl group, a 10-phenanthridinyl group, a 1-acridinyl group, a 2-acridinyl group, a 3-acridinyl group, a 4-acridinyl group, a 9-acridinyl group, a 1,7-phenanthroline-2-yl group, a 1,7-phenanthroline-3-yl group, a 1,7-phenanthroline-4-yl group, a 1,7-phenanthroline-5-yl group, a 1,7-phenanthroline-6-yl group, a 1,7-phenanthroline-8-yl group, a 1,7-phenanthroline-9-yl group, a 1,7-phenanthroline-10-yl group, a 1,8-phenanthroline-2-yl group, a 1,8-phenanthroline-3-yl group, a 1,8-phenanthroline-4-yl group, a 1,8-phenanthroline-5-yl group, a 1,8-phenanthroline-6-yl group, a 1,8-phenanthroline-7-yl group, a 1,8-phenanthroline-9-yl group, a 1,8-phenanthroline-10-yl group, a 1,9-phenanthroline-2-yl group, a 1,9-phenanthroline-3-yl group, a 1,9-phenanthroline-4-yl group, a 1,9-phenanthroline-5-yl group, a 1,9-phenanthroline-6-yl group, a 1,9-phenanthroline-7-yl group, a 1,9-phenanthroline-8-yl group, a 1,9-phenanthroline-10-yl group, a 1,10-phenanthroline-2-yl group, a 1,10-phenanthroline-3-yl group, a 1,10-phenanthroline-4-yl group, a 1,10-phenanthroline-5-yl group, a 2,9-phenanthroline-1-yl group, a 2,9-phenanthroline-3-yl group, a 2,9-phenanthroline-4-yl group, a 2,9-phenanthroline-5-yl group, a 2,9-phenanthroline-6-yl group, a 2,9-phenanthroline-7-yl group, a 2,9-phenanthroline-8-yl group, a 2,9-phenanthroline-10-yl group, a 2,8-phenanthroline-1-yl group, a 2,8-phenanthroline-3-yl group, a 2,8-phenanthroline-4-yl group, a 2,8-phenanthroline-5-yl group, a 2,8-phenanthroline-6-yl group, a 2,8-phenanthroline-7-yl group, a 2,8-phenanthroline-9-yl group, a 2,8-phenanthroline-10-yl group, a 2,7-phenanthroline-1-yl group, a 2,7-phenanthroline-3-yl group, a 2,7-phenanthroline-4-yl group, a 2,7-phenanthroline-5-yl group, a 2,7-phenanthroline-6-yl group, a 2,7-phenanthroline-8-yl group, a 2,7-phenanthroline-9-yl group, a 2,7-phenanthroline-10-yl group, a 1-phenazinyl group, a 2-phenazinyl group, a

1-phenothiazinyl group, a 2-phenothiazinyl group, a 3-phenothiazinyl group, a 4-phenothiazinyl group, a 10-phenothiazinyl group, a 1-phenoxazinyl group, a 2-phenoxazinyl group, a 3-phenoxazinyl group, a 4-phenoxazinyl group, a 10-phenoxazinyl group, a 2-oxazolyl group, a 4-oxazolyl group, a 5-oxazolyl group, a 2-oxadiazolyl group, a 5-oxadiazolyl group, a 3-furazanyl group, a 2-thienyl group, a 3-thienyl group, a 2-methylpyrrol-1-yl group, a 2-methylpyrrol-3-yl group, a 2-methylpyrrol-4-yl group, a 2-methylpyrrol-5-yl group, a 3-methylpyrrol-1-yl group, a 3-methylpyrrol-2-yl group, a 3-methylpyrrol-4-yl group, a 3-methylpyrrol-5-yl group, a 2-t-butylpyrrol-4-yl group, a 3-(2-phenylpropyl)pyrrol-1-yl group, a 2-methyl-1-indolyl group, a 4-methyl-1-indolyl group, a 2-methyl-3-indolyl group, a 4-methyl-3-indolyl group, a 2-t-butyl-1-indolyl group, a 4-t-butyl-1-indolyl group, a 2-t-butyl-3-indolyl group, a 4-t-butyl-3-indolyl group, or the like can be given.

[0033]

As the substituted or unsubstituted alkyl group having a carbon number of 1 ~ 50, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, an n-butyl group, an s-butyl group, an isobutyl group, a t-butyl group, an n-pentyl group, an n-hexyl group, an n-heptyl group, an n-octyl group, a hydroxymethyl group, a 1-hydroxyethyl group, a 2-hydroxyethyl group, a 2-hydroxyisobutyl group, a 1,2-dihydroxyethyl group, a 1,3-dihydroxyisopropyl group, a 2,3-dihydroxy-t-butyl group, a 1,2,3-trihydroxypropyl group, a chloromethyl group, a 1-chloroethyl group, a 2-chloroethyl group, a 2-chloroisobutyl group, a 1,2-dichloroethyl group, a 1,3-dichloroisopropyl group, a 2,3-dichloro-t-butyl group, a 1,2,3-trichloropropyl group, a bromomethyl group, a 1-bromoethyl group, a 2-bromoethyl group, a 2-bromoisobutyl group, a 1,2-dibromoethyl group, a 1,3-dibromoisopropyl group, a 2,3-dibromo-t-butyl group, a 1,2,3-tribromopropyl group, an iodomethyl group, a 1-iodoethyl group, a 2-iodoethyl group, a 2-iodoisobutyl group, a 1,2-diiodoethyl group, a 1,3-diiodoisopropyl group, a 2,3-diiodo-t-butyl group, a 1,2,3-triiodopropyl group, an aminomethyl group, a 1-aminoethyl group, a 2-aminoethyl group, a 2-aminoisobutyl group, a 1,2-diaminoethyl group, a 1,3-diaminoisopropyl group, a 2,3-diamino-t-butyl group, a 1,2,3-triaminopropyl group, a cyanomethyl group, a 1-cyanoethyl group, a 2-cyanoethyl group, a 2-cyanoisobutyl group, a 1,2-dicyanoethyl group, a 1,3-dicyanoisopropyl group, a 2,3-dicyano-t-butyl group, a 1,2,3-tricyanopropyl group, a nitromethyl group, a 1-nitroethyl group, a 2-nitroethyl group, a 2-nitroisobutyl group, a 1,2-dinitroethyl group, a 1,3-dinitroisopropyl group, a 2,3-dinitro-t-butyl group, a 1,2,3-trinitropropyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a 4-methylcyclohexyl group, a 1-adamantyl group, a 2-adamantyl

group, a 1-norbornyl group, a 2-norbornyl group, or the like can be given.

[0034]

The substituted or unsubstituted alkoxy group having a carbon number of 1 ~ 50 is a group indicated by -OY, and as an example of the Y, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, an n-butyl group, an s-butyl group, an isobutyl group, a t-butyl group, an n-pentyl group, an n-hexyl group, an n-heptyl group, an n-octyl group, a hydroxymethyl group, a 1-hydroxyethyl group, a 2-hydroxyethyl group, a 2-hydroxyisobutyl group, a 1,2-dihydroxyethyl group, a 1,3-dihydroxyisopropyl group, a 2,3-dihydroxy-t-butyl group, a 1,2,3-trihydroxypropyl group, a chloromethyl group, a 1-chloroethyl group, a 2-chloroethyl group, a 2-chloroisobutyl group, a 1,2-dichloroethyl group, a 1,3-dichloroisopropyl group, a 2,3-dichloro-t-butyl group, a 1,2,3-trichloropropyl group, a bromomethyl group, a 1-bromoethyl group, a 2-bromoethyl group, a 2-bromoisobutyl group, a 1,2-dibromoethyl group, a 1,3-dibromoisopropyl group, a 2,3-dibromo-t-butyl group, a 1,2,3-tribromopropyl group, an iodomethyl group, a 1-iodoethyl group, a 2-iodoethyl group, a 2-iodoisobutyl group, a 1,2-diiodoethyl group, a 1,3-diiodoisopropyl group, a 2,3-diiodo-t-butyl group, a 1,2,3-triiodopropyl group, an aminomethyl group, a 1-aminoethyl group, a 2-aminoethyl group, a 2-aminoisobutyl group, a 1,2-diaminoethyl group, a 1,3-diaminoisopropyl group, a 2,3-diamino-t-butyl group, a 1,2,3-triaminopropyl group, a cyanomethyl group, a 1-cyanoethyl group, a 2-cyanoethyl group, a 2-cyanoisobutyl group, a 1,2-dicyanoethyl group, a 1,3-dicyanoisopropyl group, a 2,3-dicyano-t-butyl group, a 1,2,3-tricyanopropyl group, a nitromethyl group, a 1-nitroethyl group, a 2-nitroethyl group, a 2-nitroisobutyl group, a 1,2-dinitroethyl group, a 1,3-dinitroisopropyl group, a 2,3-dinitro-t-butyl group, a 1,2,3-trinitropropyl group, or the like can be given.

[0035]

As an example of the substituted or unsubstituted aralkyl group having a carbon number of 1 ~ 50, a benzyl group, a 1-phenylethyl group, a 2-phenylethyl group, a 1-phenylisopropyl group, a 2-phenylisopropyl group, a phenyl-t-butyl group, an  $\alpha$ -naphthylmethyl group, a 1- $\alpha$ -naphthylethyl group, a 2- $\alpha$ -naphthylethyl group, a 1- $\alpha$ -naphthylisopropyl group, a 2- $\alpha$ -naphthylisopropyl group, a  $\beta$ -naphthylmethyl group, a 1- $\beta$ -naphthylethyl group, a 2- $\beta$ -naphthylethyl group, a 1- $\beta$ -naphthylisopropyl group, a 2- $\beta$ -naphthylisopropyl group, a 1-pyrrolylmethyl group, a 2-(1-pyrrolyl)ethyl group, a p-methylbenzyl group, a m-methylbenzyl group, an o-methylbenzyl group, a p-chlorobenzyl group, an m-chlorobenzyl group, an o-chlorobenzyl group, a p-bromobenzyl group, an m-bromobenzyl group, an o-bromobenzyl group, a

p-iodobenzyl group, an m-iodobenzyl group, an o-iodobenzyl group, a p-hydroxybenzyl group, an m-hydroxybenzyl group, an o-hydroxybenzyl group, a p-aminobenzyl group, an m-aminobenzyl group, an o-aminobenzyl group, a p-nitrobenzyl group, an m-nitrobenzyl group, an o-nitrobenzyl group, a p-cyanobenzyl group, an m-cyanobenzyl group, an o-cyanobenzyl group, a 1-hydroxy-2-phenylisopropyl group, a 1-chloro-2-phenylisopropyl group, or the like can be given.

[0036]

The substituted or unsubstituted aryloxy group having a nuclear carbon number of 5 ~ 50 is indicated by -OY', and as an example of the Y', a phenyl group, a 1-naphthyl group, a 2-naphthyl group, a 1-anthryl group, a 2-anthryl group, a 9-anthryl group, a 1-phenanthryl group, a 2-phenanthryl group, a 3-phenanthryl group, a 4-phenanthryl group, a 9-phenanthryl group, a 1-naphthacenyl group, a 2-naphthacenyl group, a 9-naphthacenyl group, a 1-pyrenyl group, a 2-pyrenyl group, a 4-pyrenyl group, a 2-biphenyl group, a 3-biphenyl group, a 4-biphenyl group, a p-terphenyl-4-yl group, a p-terphenyl-3-yl group, a p-terphenyl-2-yl group, an m-terphenyl-4-yl group, an m-terphenyl-3-yl group, an m-terphenyl-2-yl group, an o-tolyl group, an m-tolyl group, a p-tolyl group, a p-t-butylphenyl group, a p-(2-phenylpropyl)phenyl group, a 3-methyl-2-naphthyl group, a 4-methyl-1-naphthyl group, a 4-methyl-1-anthryl group, a 4'-methylbiphenyl group, a 4''-t-butyl-p-terphenyl-4-yl group, a 2-pyrrolyl group, a 3-pyrrolyl group, a pyrazinyl group, a 2-pyridinyl group, a 3-pyridinyl group, a 4-pyridinyl group, a 2-indolyl group, a 3-indolyl group, a 4-indolyl group, a 5-indolyl group, a 6-indolyl group, a 7-indolyl group, a 1-isoindolyl group, a 3-isoindolyl group, a 4-isoindolyl group, a 5-isoindolyl group, a 6-isoindolyl group, a 7-isoindolyl group, a 2-furyl group, a 3-furyl group, a 2-benzofuranyl group, a 3-benzofuranyl group, a 4-benzofuranyl group, a 5-benzofuranyl group, a 6-benzofuranyl group, a 7-benzofuranyl group, a 1-isobenzofuranyl group, a 3-isobenzofuranyl group, a 4-isobenzofuranyl group, a 5-isobenzofuranyl group, a 6-isobenzofuranyl group, a 7-isobenzofuranyl group, a 2-quinolyl group, a 3-quinolyl group, a 4-quinolyl group, a 5-quinolyl group, a 6-quinolyl group, a 7-quinolyl group, a 8-quinolyl group, a 1-isoquinolyl group, a 3-isoquinolyl group, a 4-isoquinolyl group, a 5-isoquinolyl group, a 6-isoquinolyl group, a 7-isoquinolyl group, a 8-isoquinolyl group, a 2-quinoxaliny group, a 5-quinoxaliny group, a 6-quinoxaliny group, a 1-carbazolyl group, a 2-carbazolyl group, a 3-carbazolyl group, a 4-carbazolyl group, a 1-phenanthridinyl group, a 2-phenanthridinyl group, a 3-phenanthridinyl group, a 4-phenanthridinyl group, a 6-phenanthridinyl group, a 7-phenanthridinyl group, a 8-phenanthridinyl group, a 9-phenanthridinyl group, a 10-phenanthridinyl group, a 1-acridinyl group, a 2-acridinyl



group, a 3-acridinyl group, a 4-acridinyl group, a 9-acridinyl group, a 1,7-phenanthroline-2-yl group, a 1,7-phenanthroline-3-yl group, a 1,7-phenanthroline-4-yl group, a 1,7-phenanthroline-5-yl group, a 1,7-phenanthroline-6-yl group, a 1,7-phenanthroline-8-yl group, a 1,7-phenanthroline-9-yl group, a 1,7-phenanthroline-10-yl group, a 1,8-phenanthroline-2-yl group, a 1,8-phenanthroline-3-yl group, a 1,8-phenanthroline-4-yl group, a 1,8-phenanthroline-5-yl group, a 1,8-phenanthroline-6-yl group, a 1,8-phenanthroline-7-yl group, a 1,8-phenanthroline-9-yl group, a 1,8-phenanthroline-10-yl group, a 1,9-phenanthroline-2-yl group, a 1,9-phenanthroline-3-yl group, a 1,9-phenanthroline-4-yl group, a 1,9-phenanthroline-5-yl group, a 1,9-phenanthroline-6-yl group, a 1,9-phenanthroline-7-yl group, a 1,9-phenanthroline-8-yl group, a 1,9-phenanthroline-10-yl group, a 1,10-phenanthroline-2-yl group, a 1,10-phenanthroline-3-yl group, a 1,10-phenanthroline-4-yl group, a 1,10-phenanthroline-5-yl group, a 2,9-phenanthroline-1-yl group, a 2,9-phenanthroline-3-yl group, a 2,9-phenanthroline-4-yl group, a 2,9-phenanthroline-5-yl group, a 2,9-phenanthroline-6-yl group, a 2,9-phenanthroline-7-yl group, a 2,9-phenanthroline-8-yl group, a 2,9-phenanthroline-10-yl group, a 2,8-phenanthroline-1-yl group, a 2,8-phenanthroline-3-yl group, a 2,8-phenanthroline-4-yl group, a 2,8-phenanthroline-5-yl group, a 2,8-phenanthroline-6-yl group, a 2,8-phenanthroline-7-yl group, a 2,8-phenanthroline-9-yl group, a 2,8-phenanthroline-10-yl group, a 2,7-phenanthroline-1-yl group, a 2,7-phenanthroline-3-yl group, a 2,7-phenanthroline-4-yl group, a 2,7-phenanthroline-5-yl group, a 2,7-phenanthroline-6-yl group, a 2,7-phenanthroline-8-yl group, a 2,7-phenanthroline-9-yl group, a 2,7-phenanthroline-10-yl group, a 1-phenaziny group, a 2-phenaziny group, a 1-phenothiaziny group, a 2-phenothiaziny group, a 3-phenothiaziny group, a 4-phenothiaziny group, a 1-phenoxaziny group, a 2-phenoxaziny group, a 3-phenoxaziny group, a 4-phenoxaziny group, a 2-oxazolyl group, a 4-oxazolyl group, a 5-oxazolyl group, a 2-oxadiazolyl group, a 5-oxadiazolyl group, a 3-furazanyl group, a 2-thienyl group, a 3-thienyl group, a 2-methylpyrrol-1-yl group, a 2-methylpyrrol-3-yl group, a 2-methylpyrrol-4-yl group, a 2-methylpyrrol-5-yl group, a 3-methylpyrrol-1-yl group, a 3-methylpyrrol-2-yl group, a 3-methylpyrrol-4-yl group, a 3-methylpyrrol-5-yl group, a 2-t-butylpyrrol-4-yl group, a 3-(2-phenylpropyl)pyrrol-1-yl group, a 2-methyl-1-indolyl group, a 4-methyl-1-indolyl group, a 2-methyl-3-indolyl group, a 4-methyl-3-indolyl group, a 2-t-butyl-1-indolyl group, a 4-t-butyl-1-indolyl group, a 2-t-butyl-3-indolyl group, a 4-t-butyl-3-indolyl group, or the like can be given.

[0037]

The substituted or unsubstituted arylthio group having a nuclear carbon number

of 5 ~ 50 is indicated by -SY", and as an example of the Y", a phenyl group, a 1-naphthyl group, a 2-naphthyl group, a 1-anthryl group, a 2-anthryl group, a 9-anthryl group, a 1-phenanthryl group, a 2-phenanthryl group, a 3-phenanthryl group, a 4-phenanthryl group, a 9-phenanthryl group, a 1-naphthacenyl group, a 2-naphthacenyl group, a 9-naphthacenyl group, a 1-pyrenyl group, a 2-pyrenyl group, a 4-pyrenyl group, a 2-biphenylyl group, a 3-biphenylyl group, a 4-biphenylyl group, a p-terphenyl-4-yl group, a p-terphenyl-3-yl group, a p-terphenyl-2-yl group, an m-terphenyl-4-yl group, an m-terphenyl-3-yl group, an m-terphenyl-2-yl group, an o-tolyl group, an m-tolyl group, a p-tolyl group, a p-t-butylphenyl group, a p-(2-phenylpropyl)phenyl group, a 3-methyl-2-naphthyl group, a 4-methyl-1-naphthyl group, a 4-methyl-1-anthryl group, a 4'-methylbiphenylyl group, a 4''-t-butyl-p-terphenyl-4-yl group, a 2-pyrrolyl group, a 3-pyrrolyl group, a pyrazinyl group, a 2-pyridinyl group, a 3-pyridinyl group, a 4-pyridinyl group, a 2-indolyl group, a 3-indolyl group, a 4-indolyl group, a 5-indolyl group, a 6-indolyl group, a 7-indolyl group, a 1-isoindolyl group, a 3-isoindolyl group, a 4-isoindolyl group, a 5-isoindolyl group, a 6-isoindolyl group, a 7-isoindolyl group, a 2-furyl group, a 3-furyl group, a 2-benzofuranyl group, a 3-benzofuranyl group, a 4-benzofuranyl group, a 5-benzofuranyl group, a 6-benzofuranyl group, a 7-benzofuranyl group, a 1-isobenzofuranyl group, a 3-isobenzofuranyl group, a 4-isobenzofuranyl group, a 5-isobenzofuranyl group, a 6-isobenzofuranyl group, a 7-isobenzofuranyl group, a 2-quinolyl group, a 3-quinolyl group, a 4-quinolyl group, a 5-quinolyl group, a 6-quinolyl group, a 7-quinolyl group, a 8-quinolyl group, a 1-isoquinolyl group, a 3-isoquinolyl group, a 4-isoquinolyl group, a 5-isoquinolyl group, a 6-isoquinolyl group, a 7-isoquinolyl group, a 8-isoquinolyl group, a 2-quinoxalinyll group, a 5-quinoxalinyll group, a 6-quinoxalinyll group, a 1-carbazolyl group, a 2-carbazolyl group, a 3-carbazolyl group, a 4-carbazolyl group, a 1-phenanthridinyl group, a 2-phenanthridinyl group, a 3-phenanthridinyl group, a 4-phenanthridinyl group, a 6-phenanthridinyl group, a 7-phenanthridinyl group, a 8-phenanthridinyl group, a 9-phenanthridinyl group, a 10-phenanthridinyl group, a 1-acridinyl group, a 2-acridinyl group, a 3-acridinyl group, a 4-acridinyl group, a 9-acridinyl group, a 1,7-phenanthrolin-2-yl group, a 1,7-phenanthrolin-3-yl group, a 1,7-phenanthrolin-4-yl group, a 1,7-phenanthrolin-5-yl group, a 1,7-phenanthrolin-6-yl group, a 1,7-phenanthrolin-8-yl group, a 1,7-phenanthrolin-9-yl group, a 1,7-phenanthrolin-10-yl group, a 1,8-phenanthrolin-2-yl group, a 1,8-phenanthrolin-3-yl group, a 1,8-phenanthrolin-4-yl group, a 1,8-phenanthrolin-5-yl group, a 1,8-phenanthrolin-6-yl group, a 1,8-phenanthrolin-7-yl group, a 1,8-phenanthrolin-9-yl group, a 1,8-phenanthrolin-10-yl group, a 1,9-phenanthrolin-2-yl group, a 1,9-phenanthrolin-3-yl

group, a 1,9-phenanthroline-4-yl group, a 1,9-phenanthroline-5-yl group, a 1,9-phenanthroline-6-yl group, a 1,9-phenanthroline-7-yl group, a 1,9-phenanthroline-8-yl group, a 1,9-phenanthroline-10-yl group, a 1,10-phenanthroline-2-yl group, a 1,10-phenanthroline-3-yl group, a 1,10-phenanthroline-4-yl group, a 1,10-phenanthroline-5-yl group, a 2,9-phenanthroline-1-yl group, a 2,9-phenanthroline-3-yl group, a 2,9-phenanthroline-4-yl group, a 2,9-phenanthroline-5-yl group, a 2,9-phenanthroline-6-yl group, a 2,9-phenanthroline-7-yl group, a 2,9-phenanthroline-8-yl group, a 2,9-phenanthroline-10-yl group, a 2,8-phenanthroline-1-yl group, a 2,8-phenanthroline-3-yl group, a 2,8-phenanthroline-4-yl group, a 2,8-phenanthroline-5-yl group, a 2,8-phenanthroline-6-yl group, a 2,8-phenanthroline-7-yl group, a 2,8-phenanthroline-9-yl group, a 2,8-phenanthroline-10-yl group, a 2,7-phenanthroline-1-yl group, a 2,7-phenanthroline-3-yl group, a 2,7-phenanthroline-4-yl group, a 2,7-phenanthroline-5-yl group, a 2,7-phenanthroline-6-yl group, a 2,7-phenanthroline-8-yl group, a 2,7-phenanthroline-9-yl group, a 2,7-phenanthroline-10-yl group, a 1-phenazinyl group, a 2-phenazinyl group, a 1-phenothiazinyl group, a 2-phenothiazinyl group, a 3-phenothiazinyl group, a 4-phenothiazinyl group, a 1-phenoxazinyl group, a 2-phenoxazinyl group, a 3-phenoxazinyl group, a 4-phenoxazinyl group, a 2-oxazolyl group, a 4-oxazolyl group, a 5-oxazolyl group, a 2-oxadiazolyl group, a 5-oxadiazolyl group, a 3-furazanyl group, a 2-thienyl group, a 3-thienyl group, a 2-methylpyrrol-1-yl group, a 2-methylpyrrol-3-yl group, a 2-methylpyrrol-4-yl group, a 2-methylpyrrol-5-yl group, a 3-methylpyrrol-1-yl group, a 3-methylpyrrol-2-yl group, a 3-methylpyrrol-4-yl group, a 3-methylpyrrol-5-yl group, a 2-*t*-butylpyrrol-4-yl group, a 3-(2-phenylpropyl)pyrrol-1-yl group, a 2-methyl-1-indolyl group, a 4-methyl-1-indolyl group, a 2-methyl-3-indolyl group, a 4-methyl-3-indolyl group, a 2-*t*-butyl-1-indolyl group, a 4-*t*-butyl-1-indolyl group, a 2-*t*-butyl-3-indolyl group, a 4-*t*-butyl-3-indolyl group, or the like can be given.

[0038]

The substituted or unsubstituted carboxyl group having a carbon number of 1 ~ 50 is indicated by -COOZ, and as an example of the Z, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, an *n*-butyl group, an *s*-butyl group, an isobutyl group, a *t*-butyl group, an *n*-pentyl group, an *n*-hexyl group, an *n*-heptyl group, an *n*-octyl group, a hydroxymethyl group, a 1-hydroxyethyl group, a 2-hydroxyethyl group, a 2-hydroxyisobutyl group, a 1,2-dihydroxyethyl group, a 1,3-dihydroxyisopropyl group, a 2,3-dihydroxy-*t*-butyl group, a 1,2,3-trihydroxypropyl group, a chloromethyl group, a 1-chloroethyl group, a 2-chloroethyl group, a 2-chloroisobutyl group, a 1,2-dichloroethyl group, a 1,3-dichloroisopropyl group, a 2,3-dichloro-*t*-butyl group, a

1,2,3-trichloropropyl group, a bromomethyl group, a 1-bromoethyl group, a 2-bromoethyl group, a 2-bromoisobutyl group, a 1,2-dibromoethyl group, a 1,3-dibromoisopropyl group, a 2,3-dibromo-t-butyl group, a 1,2,3-tribromopropyl group, an iodomethyl group, a 1-iodoethyl group, a 2-iodoethyl group, a 2-iodoisobutyl group, a 1,2-diiodoethyl group, a 1,3-diiodoisopropyl group, a 2,3-diiodo-t-butyl group, a 1,2,3-triiodopropyl group, an aminomethyl group, a 1-aminoethyl group, a 2-aminoethyl group, a 2-aminoisobutyl group, a 1,2-diaminoethyl group, a 1,3-diaminoisopropyl group, a 2,3-diamino-t-butyl group, a 1,2,3-triaminopropyl group, a cyanomethyl group, a 1-cyanoethyl group, a 2-cyanoethyl group, a 2-cyanoisobutyl group, a 1,2-dicyanoethyl group, a 1,3-dicyanoisopropyl group, a 2,3-dicyano-t-butyl group, a 1,2,3-tricyanopropyl group, a nitromethyl group, a 1-nitroethyl group, a 2-nitroethyl group, a 2-nitroisobutyl group, a 1,2-dinitroethyl group, a 1,3-dinitroisopropyl group, a 2,3-dinitro-t-butyl group, a 1,2,3-trinitropropyl group, or the like can be given.

[0039]

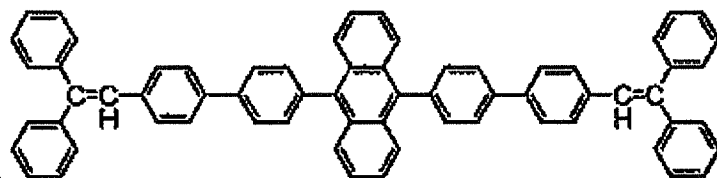
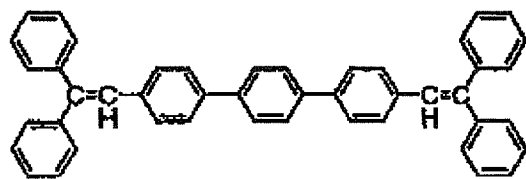
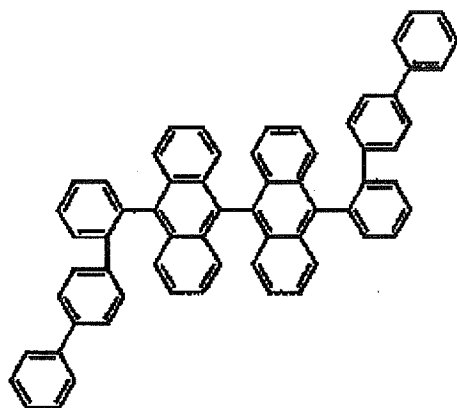
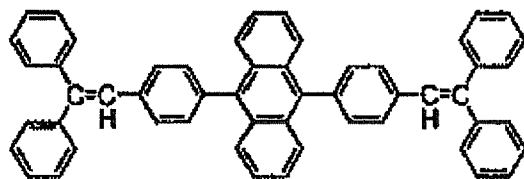
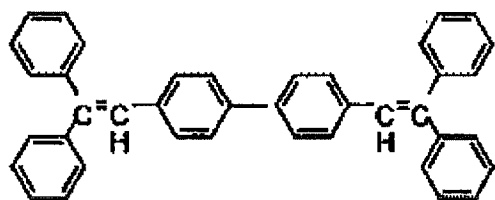
As an example of the substituted or unsubstituted styryl group, a 2-phenyl-1-vinyl group, a 2,2-diphenyl-1-vinyl group, a 1,2,2-triphenyl-1-vinyl group, or the like can be given. As an example of the halogen group, fluorine, chlorine, bromine, iodine, or the like can be given. A specific example of the above compound is shown below.

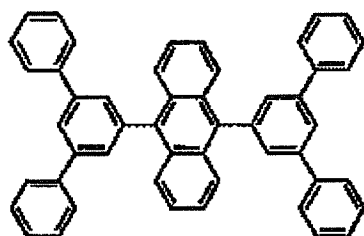
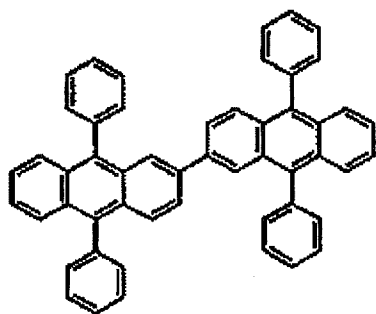
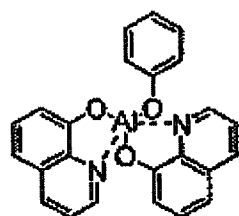
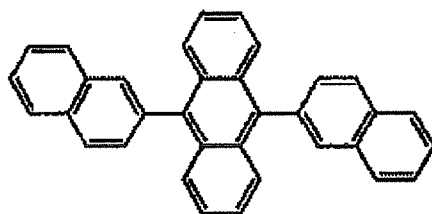
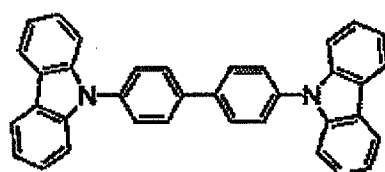
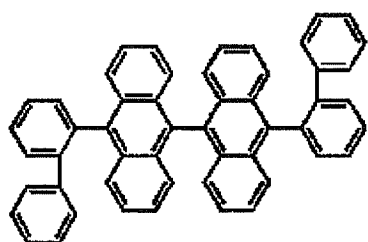
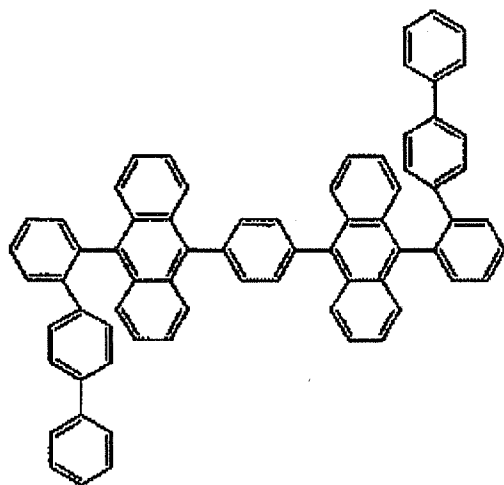
[0040]

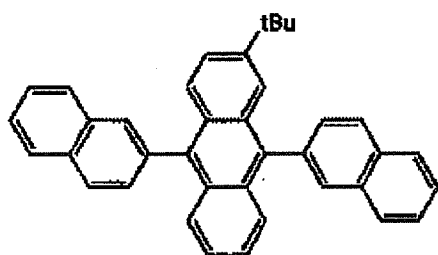
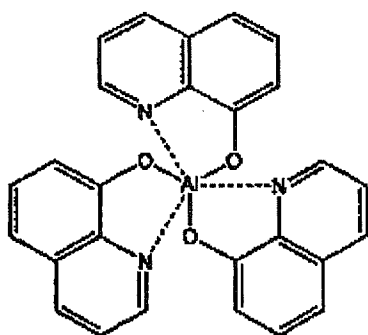
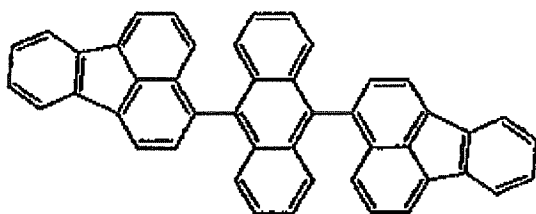
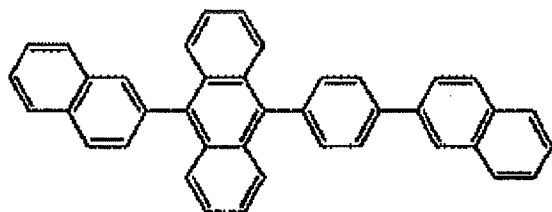
In addition, a metal complex such as a 8-hydroxyquinolinolaluminum complex, or a heterocyclic compound such as 4,4'-bis(carbazole-9-yl)-1,1'-biphenyl is also preferable. A specific example of the above compound is shown below.

[0041]

[Chemical Formula 2]





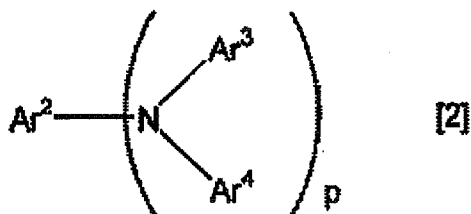


[0042]

Light emitting performance of the light emitting layer can be improved by further adding a small amount of a fluorescent compound as a dopant. As such a dopant, a material known as a long-lived light emitting material can be each used; however, the material indicated by Formula [2] is preferably used as a dopant material of the light emitting material.

[0043]

[Chemical Formula 3]



(In the formula, the  $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^4$  denote substituted or unsubstituted aromatic groups having a nuclear carbon number of 6 ~ 50 or substituted or unsubstituted styryl groups. The  $p$  is an integer of 1 ~ 4, and in the case of  $p \geq 2$ , each  $\text{Ar}^3$  and  $\text{Ar}^4$  may be the same or different.)

[0044]

As an example of the substituted or unsubstituted aromatic group having a nuclear carbon number of 6 ~ 50, a phenyl group, a 1-naphthyl group, a 2-naphthyl group, a 1-anthryl group, a 2-anthryl group, a 9-anthryl group, a 1-phenanthryl group, a 2-phenanthryl group, a 3-phenanthryl group, a 4-phenanthryl group, a 9-phenanthryl group, a 1-naphthacenyl group, a 2-naphthacenyl group, a 9-naphthacenyl group, a 1-pyrenyl group, a 2-pyrenyl group, a 4-pyrenyl group, a 2-biphenylyl group, a 3-biphenylyl group, a 4-biphenylyl group, a  $p$ -terphenyl-4-yl group, a  $p$ -terphenyl-3-yl group, a  $p$ -terphenyl-2-yl group, an  $m$ -terphenyl-4-yl group, an  $m$ -terphenyl-3-yl group, an  $m$ -terphenyl-2-yl group, an  $o$ -tolyl group, an  $m$ -tolyl group, a  $p$ -tolyl group, a  $p$ - $t$ -butylphenyl group, a  $p$ -(2-phenylpropyl)phenyl group, a 3-methyl-2-naphthyl group, a 4-methyl-1-naphthyl group, a 4-methyl-1-anthryl group, a 4'-methylbiphenylyl group, a 4''- $t$ -butyl- $p$ -terphenyl-4-yl group, a 2-fluorenyl group, a 9,9-dimethyl-2-fluorenyl group, a 3-fluoranthenyl group, or the like can be given.

[0045]

Preferably, a phenyl group, a 1-naphthyl group, a 2-naphthyl group, a 9-phenanthryl group, a 1-naphthacenyl group, a 2-naphthacenyl group, a 9-naphthacenyl group, a 1-pyrenyl group, a 2-pyrenyl group, a 4-pyrenyl group, a 2-biphenylyl group, a 3-biphenylyl group, a 4-biphenylyl group, an  $o$ -tolyl group, an  $m$ -tolyl group, a  $p$ -tolyl group, a  $p$ - $t$ -butylphenyl group, a 2-fluorenyl group, a 9,9-dimethyl-2-fluorenyl group, a 3-fluoranthenyl group, or the like can be given.

[0046]

As an example of the substituted or unsubstituted styryl group, a 2-phenyl-1-vinyl group, a 2,2-diphenyl-1-vinyl group, a 1,2,2-triphenyl-1-vinyl group, or the like can be given.

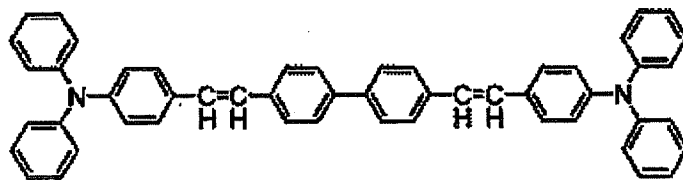
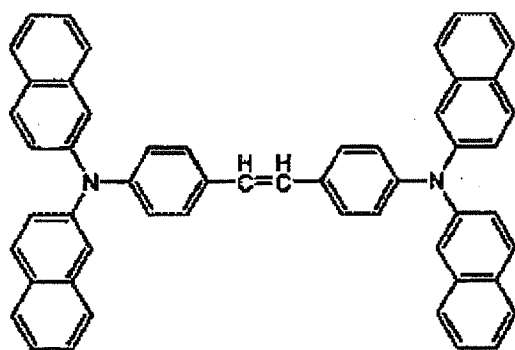
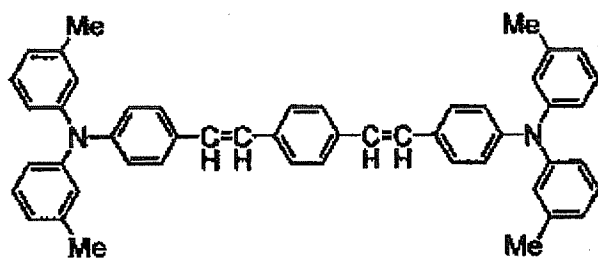
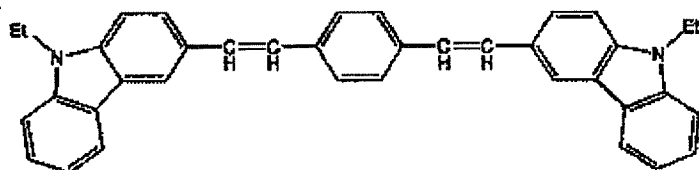
[0047]

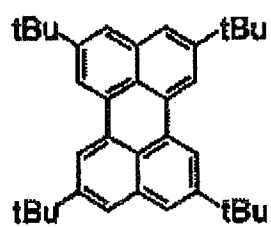
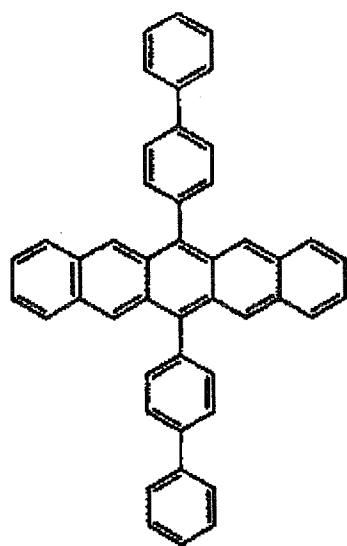
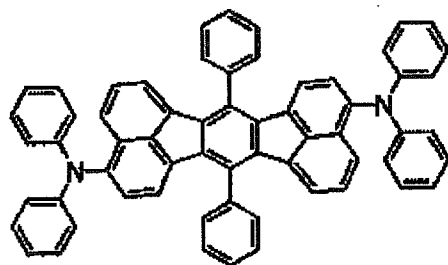
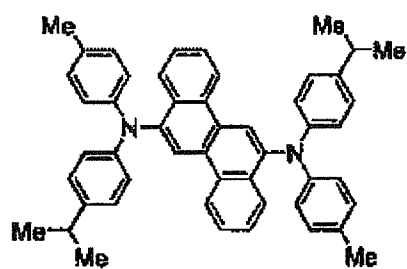
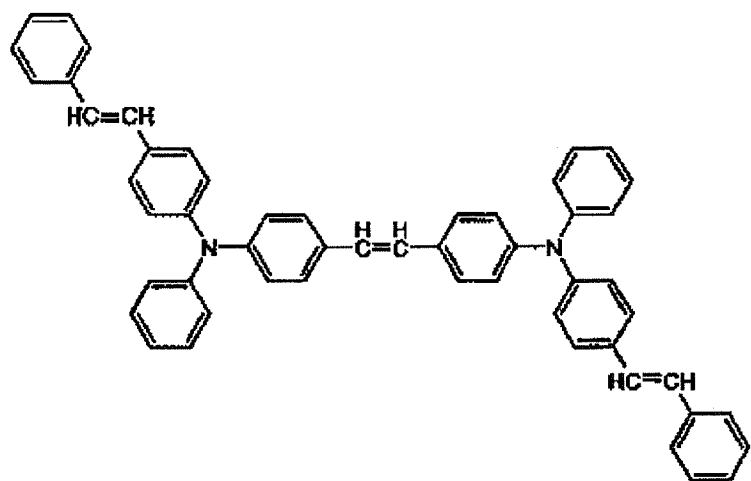


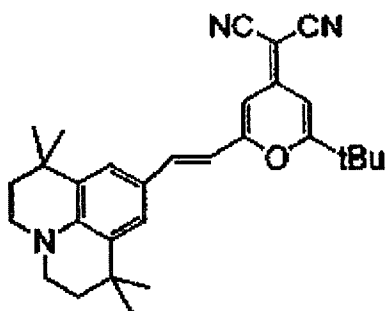
In addition, for example, a condensed aromatics such as rubrene, a metal complex such as Ir(ppy)<sub>3</sub>, and further a fluorescent dye such as coumarine or DCJTB may be added. A specific example of the above compound is shown below.

[0048]

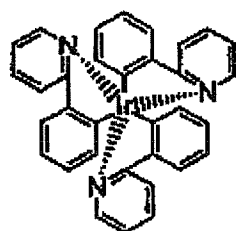
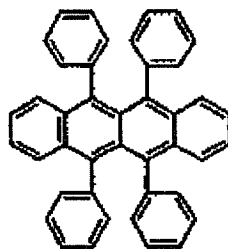
[Chemical Formula 4]



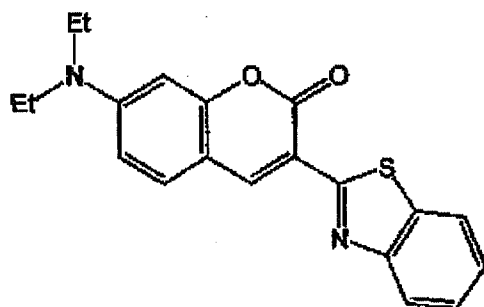
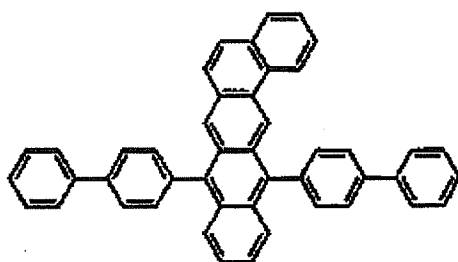
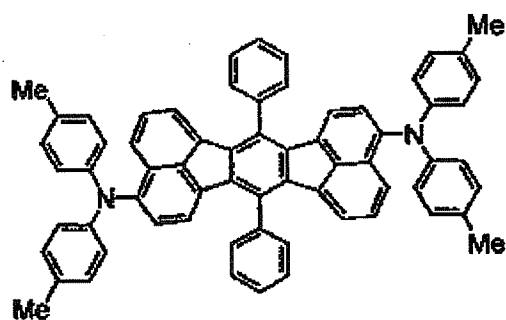




DCJT B



Ir (PPy)<sub>3</sub>



[0049]

(5) Hole transporting Band

The hole transporting band includes at least one hole transporting layer or the above-described laminated hole transporting layers with the inorganic compound layer interposed therebetween, and it includes a hole injection layer or the like if necessary. The hole transporting layer is a layer which supports the injection of holes to the light emitting layer and performs transportation to a light emitting region, and it has a high hole mobility and normally has a small ionization energy of 5.5 eV or less. For such a hole transporting layer, a material which transports holes to a light emitting layer with less electric field intensity is preferable, and it is further preferable that, for example, a hole mobility is at least  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V·sec when applying an electric field of  $10^4 \sim 10^6$  V/cm.

[0050]

As a material of forming the hole transporting layer, there is no particular limitation as long as it has the aforementioned preferred properties, and an arbitrary material selected from a common material used conventionally as a charge transporting material for holes in photoconductive materials or a known material used for a hole injection layer of an organic EL element, can be used. As a specific example, for example, a triazole derivative (ref. U.S. Patent 3,112,197 specification or the like), an oxadiazole derivative (ref. U.S. Patent 3,189,447 specification or the like), an imidazole derivative (ref. Examined Patent Publication No. S37-16096 or the like), a polyaryalkane derivative (ref. U.S. Patent No. 3,615,402 specification, No. 3,820,989th specification, No. 3,542,544 specification, Examined Patent Publication No. S45-555, No. 51-10983, Japanese Patent Laid-Open No. S51-93224, No. 55-17105, No. 56-4148, No. 55-108667, No. 55-156953, No. 56-36656, or the like), a pyrazoline derivative and a pyrazolone derivative (ref. U.S. Patent No. 3,180,729 specification, No. 4,278,746 specification, Japanese Patent Laid-Open No. S55-88064, No. 55-88065, No. 49-105537, No. 55-51086, No. 56-80051, No. 56-88141, No. 57-45545, No. 54-112637, No. 55-74546, or the like), a phenylenediamine derivative (ref. U.S. Patent No. 3,615,404 specification, Examined Patent Publication No. S51-10105, No. 46-3712, No. 47-25336, Japanese Patent Laid-Open No. S54-53435, No. 54-110536, No. 54-119925, or the like), an arylamine derivative (ref. U.S. Patent No. 3,567,450 specification, No. 3,180,703 specification, No. 3,240,597 specification, No. 3,658,520 specification, No. 4,232,103 specification, No. 4,175,961 specification, No. 4,012,376 specification, Examined Patent Publication No. S49-35702, No. 39-27577, Japanese Patent Laid-Open No. S55-144250, No. 56-119132, No. 56-22437, West Germany Patent No. 1,110,518 specification, or the like), an amino-substituted chalcone derivative (ref. U.S. Patent No. 3,526,501 specification), an oxazole derivative (that disclosed in U.S. Patent No.

3,257,203 specification or the like), a styrylanthracene derivative (ref. Japanese Patent Laid-Open No. S56-46234 or the like), a fluorenone derivative (ref. Japanese Patent Laid-Open No. S54-110837 or the like), a hydrazone derivative (ref. U.S. Patent No. 3,717,462 specification, Japanese Patent Laid-Open No. S54-59143, No. 55-52063, No. 55-52064, No. 55-46760, No. 55-85495, No. 57-11350, No. 57-148749, Japanese Patent Laid-Open No. H2-311591, or the like), a stilbene derivative (ref. Japanese Patent Laid-Open No. S61-210363, No. 61-228451, No. 61-14642, No. 61-72255, No. 62-47646, No. 62-36674, No. 62-10652, No. 62-30255, No. 60-93455, No. 60-94462, No. 60-174749, No. 60-175052, or the like), a silazane derivative (U.S. Patent No. 4,950,950 specification), a polysilane system (Japanese Patent Laid-Open No. H2-204996), an aniline-type copolymer (Japanese Patent Laid-Open No. H2-282263), a conductive polymer oligomer (specifically, thiophen oligomer) disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. H1-211399, or the like can be given.

[0051]

In order to further support the injection of holes, the hole transporting band can also be provided with another hole injection layer. As a material of the hole injection layer, although a similar material as that of the above-mentioned hole transporting layer can be used, it is preferable to use a porphyrin compound (that disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. S63-2956965), an aromatic tertiary amine compound and a styrylamine compound (ref. U.S. Patent No. 4,127,412 specification, Japanese Patent Laid-Open No. S53-27033, No. 54-58445, No. 54-149634, No. 54-64299, No. 55-79450, No. 55-144250, No. 56-119132, No. 61-295558, No. 61-98353, No. 63-295695, or the like), particularly the aromatic tertiary amine compound.

[0052]

In addition, for example, 4,4'-bis(N-(1-naphtyl)-N-phenylamino)biphenyl (hereinafter, abbreviated as NPD) which has two fused aromatic rings in a molecule, described in U.S. Patent No. 5,061,569, 4,4'4"-tris(N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenylamine (hereinafter, abbreviated as MTDATA) in which three triphenylamine units are connected in a starburst shape, disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. H4-308688, or the like can be given. In addition to an aromatic dimethyldiyne-based compound, an inorganic compound of p-type Si, p-type SiC, or the like can also be used as the material of the hole injection layer.

[0053]

The hole transporting layer and the hole injection layer can be formed by making a thinner film of the above-described compound by a known method, for

example, a vacuum vapor-deposition method, a spin coating method, a cast method, an LB method, or the like. A film thickness of each layer of the hole transporting layer is not particularly limited; however, it is normally 5 nm ~ 5  $\mu$ m. The hole transporting layer may be formed from one kind or two or more kinds of the materials described above, and in the case of having two or more hole transporting layers, each may be a hole transporting layer formed from a different kind of the compound.

[0054]

In addition, an organic semiconductor layer, which is also a part of the hole transporting layer, is a layer for supporting the injection of holes or the injection of electrons to the light emitting layer, and preferably has a conductivity of  $10^{-10}$  S/cm or more. As a material of such an organic semiconductor layer, a conductive oligomer such as an oligomer containing thiophen or an oligomer containing arylamine disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. H8-193191 or a conductive dendrimer such as a dendrimer containing arylamine can be used.

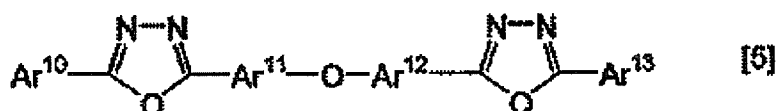
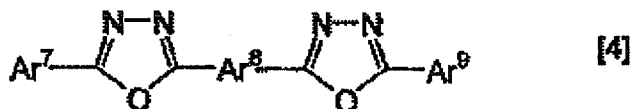
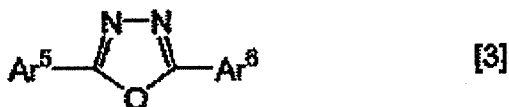
[0055]

#### (6) Electron Transporting Band

The electron transporting band includes at least one electron transporting layer or the above-described laminated electron transporting layers with the inorganic compound layer interposed therebetween, and it includes an electron injection layer or the like if necessary. The electron transporting layer is a layer which supports the injection of electrons to the light emitting layer and has a high electron mobility, and the attachment improvement layer is a layer made of a material showing particularly good attachment to the cathode, in this electron transporting layer. As a material of the electron transporting layer, a metal complex of 8-hydroxyquinoline or a derivative thereof is preferable. As a specific example of the above-mentioned metal complex of 8-hydroxyquinoline or a derivative thereof, a metal chelate oxinoid compound containing chelate of oxine (generally, 8-quinolinol or 8-hydroxyquinoline) can be given. For example, a (8-quinolinolato)aluminum complex (Alq) can be used for the electron transporting layer. On the other hand, as the oxadiazole derivative, electron transfer compounds shown by following Formula [3] ~ Formula [5] can be given.

[0056]

[Chemical Formula 5]



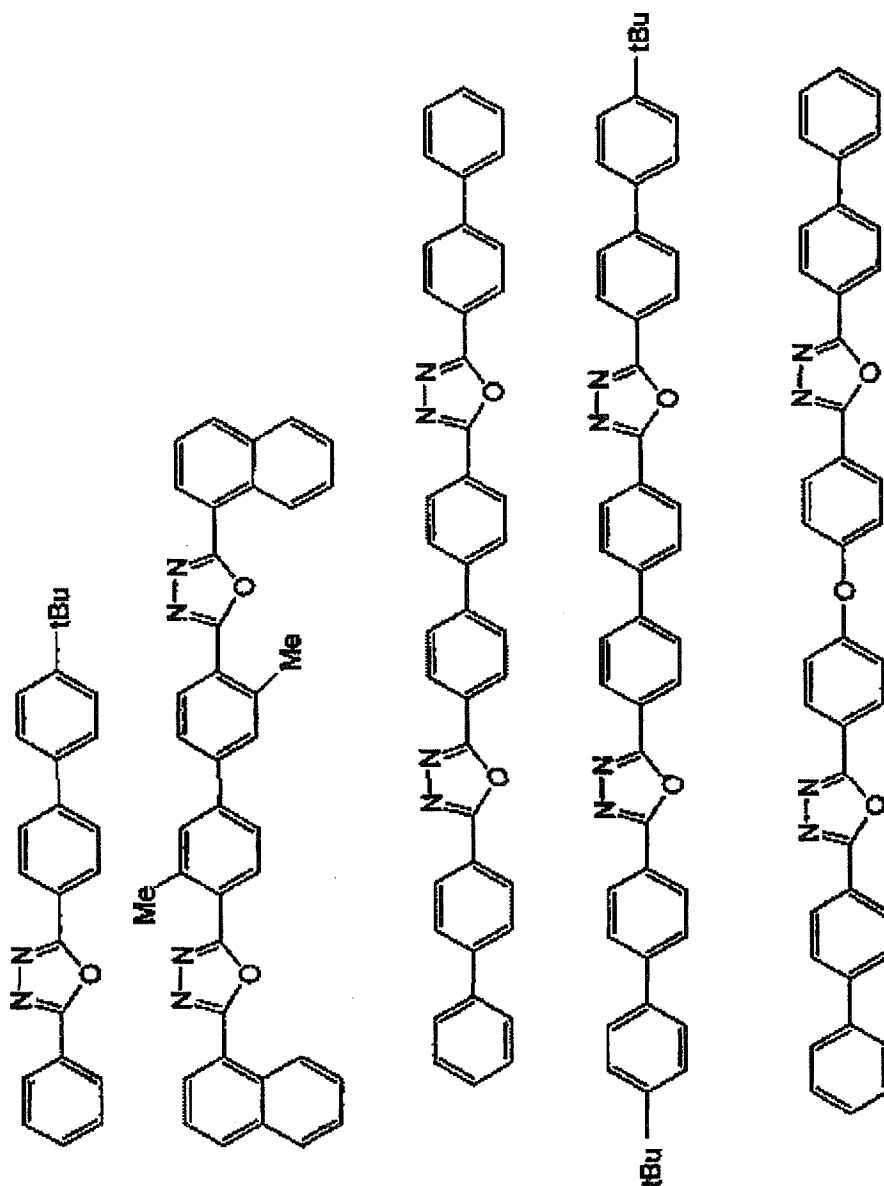
(In the formulas,  $\text{Ar}^5$ ,  $\text{Ar}^6$ ,  $\text{Ar}^7$ ,  $\text{Ar}^9$ ,  $\text{Ar}^{10}$ , and  $\text{Ar}^{13}$  each denote substituted or unsubstituted aryl groups, and may be the same or different from each other. In addition,  $\text{Ar}^8$ ,  $\text{Ar}^{11}$ , and  $\text{Ar}^{12}$  denote substituted or unsubstituted arylene groups, and each may be the same or different.)

[0057]

Here, as the aryl group, a phenyl group, a biphenyl group, an anthranil group, a peryrenyl group, a pyrenyl group can be given. In addition, as the arylene group, a phenylene group, a naphthylen group, a biphenylene group, an anthranilen group, a perylenylene group, a pyrenylen group, or the like can be given. Further, as a substituent, an alkyl group having a carbon number of 1 ~ 10, an alkoxy group or a cyano group having a carbon number of 1 ~ 10, or the like can be given. This electron transfer compound is preferably a material having a property of forming a thin film. As a specific example of the above electron transfer compound, the following material can be given.

[0058]

[Chemical Formula 6]



[0059]

In a preferred mode of the present invention, there exists an element containing a reducing dopant in a region of transporting electrons or an interface region between the cathode and the organic layer. Here, the reducing dopant is defined as a substance which can reduce an electron transporting compound. Accordingly, various substances can be used as long as they have a certain reducing property, and at least one substance selected from a group made of, for example, alkali metal, alkaline earth metal, rare-earth metal, an oxide of alkali metal, a halide of alkali metal, an oxide of alkaline



earth metal, a halide of alkaline earth metal, an oxide of rare-earth metal, a halide of rare-earth metal, an organic complex of alkali metal, an organic complex of alkaline earth metal, and an organic complex of rare-earth metal, can be preferably used.

[0060]

In addition, more specifically, as a preferred reducing dopant, at least one alkali metal selected from a group made of Na (work function: 2.36 eV), K (work function: 2.28 eV), Rb (work function: 2.16 eV), and Cs (work function: 1.95 eV), or at least one alkaline earth metal selected from a group made of Ca (work function: 2.9 eV), Sr (work function: 2.0 ~ 2.5 eV), and Ba (work function: 2.52 eV) can be given, and it is particularly preferable to have a work function of 2.9 eV or less. In these materials, a more preferred reducing dopant is at least one alkali metal selected from a group made of K, Rb, and Cs, and Rb or Cs is further preferable, and Cs is the most preferable. These alkali metals have a high reducing ability, and it is attempted to improve brightness of light emission or increase a length of life in an organic EL element by adding a comparatively small amount of them to an electron injection region.

[0061]

As the reducing dopant having a work function of 2.9 eV or less, a combination of two or more kinds of these alkali metals is preferable, and particularly, a combination including Cs, for example, a combination of Cs and Na, Cs and K, Cs and Rb, or Cs, Na, and K is preferable. By including Cs in the combination, the reducing property can be efficiently shown, and it is attempted to improve brightness of light emission or increase a length of life in the organic EL element by the addition to the electron injection region.

[0062]

In the present invention, an electron injection layer formed of an insulator or a semiconductor may be further provided between the cathode and the organic layer. Accordingly, a leakage of a current can be efficiently prevented, and an electron injection property can be improved. As such an insulator, at least one metal compound selected from a group made of alkali metal chalcogenide, alkaline earth metal chalcogenide, a halide of alkali metal, and a halide of alkaline earth metal is preferably used. It is preferable that the electron injection layer is formed of these alkali metal chalcogenide or the like, because an electron injection property can be further improved.

[0063]

Specifically, as a preferred alkali metal chalcogenide, for example,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$ , and  $\text{NaO}$  can be given, and as a preferred alkaline earth metal chalcogenide, for example,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{BaS}$ , and  $\text{CaSe}$  can be given. In

addition, as a preferred halide of alkali metal, for example, LiF, NaF, KF, LiCl, KCl, NaCl, and the like can be given. In addition, as a preferred halide of alkaline earth metal, for example, a fluoride such as CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, and BeF<sub>2</sub> or a halide except the fluoride can be given.

[0064]

As a semiconductor forming the electron injection layer, a combination of one kind or two or more kinds of an oxide, a nitride, an oxynitride, or the like including at least one element of Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb, and Zn, can be given. In addition, it is preferable that an inorganic compound forming the electron injection layer is a microcrystal or an amorphous insulating thin film. When the electron injection layer is formed with these insulating thin films, more uniform thin films are formed; accordingly, pixel defects such as dark spots or the like can be reduced. Note that the above-described alkali metal chalcogenide, alkali earth metal chalcogenide, halide of alkali metal, halide of alkaline earth metal, and the like can be given as such an inorganic compound.

[0065]

#### (7) Cathode

As the cathode, metal having a low work function (4 eV or less), an alloy, an electroconductive compound, and a material making a mixture of them as an electrode substance are used. As a specific example of such an electrode substance, sodium, a sodium-potassium alloy, magnesium, lithium, a magnesium-silver alloy, aluminum/aluminum oxide, an aluminum-lithium alloy, indium, rare-earth metal, or the like can be given. The cathode can be manufactured by forming a thin film of these electrode substances by a method such as vapor deposition or sputtering. Here, in the case of extracting light, which is generated from the light emitting layer, from the cathode, it is preferable that a transmittance of the cathode with respect to light is set more than 10 %. In addition, a sheet resistance of the cathode is preferably several hundreds  $\Omega/\square$  or less, and a film thickness is usually 10 nm ~ 1  $\mu$ m, preferably 50 ~ 200 nm.

[0066]

#### (8) Insulating Layer

Since the electric field is applied to an ultrathin film in the organic EL element, pixel defects due to a leakage or a short circuit are easily generated. In order to prevent this, an insulating thin film layer is preferably inserted between a pair of electrodes. As a material used for the insulating layer, for example, aluminum oxide, lithium fluoride, lithium oxide, cesium fluoride, cesium oxide, magnesium oxide,

magnesium fluoride, calcium oxide, calcium fluoride, aluminum nitride, titanium oxide, silicon oxide, germanium oxide, silicon nitride, boron nitride, molybdenum oxide, ruthenium oxide, vanadium oxide, and the like can be given. A mixture thereof or a laminated material may also be used.

[0067]

#### (9) Manufacturing Example of Organic EL Element

With the above-exemplified material and the method, an organic EL element can be manufactured by forming an anode, a light emitting layer, a hole transporting layer and/or an electron transporting layer as a charge transporting layer, and, if necessary, a hole injection layer, an electron injection layer, and the like, and further forming a cathode. In addition, an organic EL element can be manufactured with a reverse order of the above, from the cathode to the anode.

[0068]

Hereinafter, a manufacturing example of an organic EL element (see FIG. 1) having a structure in which an anode/ a hole transporting layer/ a light emitting layer/ an electron transporting layer/ a cathode are sequentially provided over a light transmitting substrate, is described. First, a thin film made of an anode material is formed over an appropriate light transmitting substrate 11 by a method such as vapor deposition or sputtering to have a film thickness of 1  $\mu\text{m}$  or less, preferably in a range of 10 ~ 200 nm, and an anode 12 is manufactured. Next, a hole transporting layer 13 is provided over this anode 12. Although the hole transporting layer 13 can be formed by a method such as a vacuum vapor-deposition method, a spin coating method, a cast method, an LB method as described above, it is preferably formed by the vacuum vapor-deposition method, since an uniform film can be easily obtained, a pin hole is hardly generated, and the like. In the case of forming the hole transporting layer 13 by the vacuum vapor-deposition method, the vapor-deposition condition is different depending on a used compound (material of the hole transporting layer 13), or a crystal structure or a recombination structure of the aimed hole transporting layer 13; however, it is preferable to be generally and appropriately selected from a range of 50 ~ 450 °C of an evaporation source temperature,  $10^{-7}$  ~  $10^{-3}$  torr of a degree of vacuum, 0.01 ~ 50 nm/sec of a deposition rate, -50 ~ 300 °C of a substrate temperature, and 5 nm ~ 5  $\mu\text{m}$  of a film thickness.

[0069]

Over this hole transporting layer 13, an inorganic compound layer 17 is formed with several nm ~ several tens nm. This inorganic compound layer 17 can be formed by various methods, which is specifically a vacuum vapor-deposition method, sputtering,

electron beam vapor deposition, and the like. In the case of forming the inorganic compound layer 17 by the vacuum vapor-deposition method, the vapor-deposition condition is different depending on a used compound (material of the hole transporting layer), or a crystal structure or a recombination structure of the aimed hole transporting layer 13; however, it is preferable to be generally and appropriately selected from a range of 500 ~ 1000 °C of an evaporation source temperature,  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  torr of a degree of vacuum, 0.01 ~ 50 nm/sec of a deposition rate, -50 ~ 300 °C of a substrate temperature, and 1 nm ~ 20 nm of a film thickness.

[0070]

By successively repeating the formation of the hole transporting layer 13 and the inorganic compound layer 17 and laminating the hole transporting layers 13, an increase of a driving voltage can be suppressed, and a portion formed with the hole transporting layer 13 and the inorganic compound layer 17 can be thickened to several tens nm ~ several  $\mu\text{m}$ . The lamination number of the hole transporting layers 13 is not particularly limited; however, it is preferably 2 ~ 10.

[0071]

Next, a light emitting layer 14 is provided over the hole transporting layer 13. The light emitting layer 14 can also be formed using a desired organic light emitting material by making a thinner film of the organic light emitting material by a method such as a vacuum vapor-deposition method, sputtering, a spin coating method, or a cast method; however, it is preferably formed by the vacuum vapor-deposition method, since an uniform film can be easily obtained, a pin hole is hardly generated, and the like. In the case of forming the light emitting layer 14 by the vacuum vapor-deposition method, although the vapor-deposition condition is different depending on a used compound, it can be generally selected from a condition range similar to that of the hole transporting layer 13.

[0072]

Next, an electron transporting layer 15 is provided over this light emitting layer 14. It is preferable to be formed by the vacuum vapor-deposition method, for the need of obtaining a uniform film similar to that of the hole transporting layer 13 and the light emitting layer 14. The vapor-deposition condition can be selected from a similar condition range to that of the hole transporting layer 13 and the light emitting layer 14. Note that a structure in which the electron transporting layers 15 are laminated with the inorganic compound layer 17 interposed therebetween can be used, similar to that of the hole transporting layer 13. By laminating the electron transporting layers 15, a portion formed with the electron transporting layers 15 and the inorganic compound layer 17

can be thickened to several tens nm ~ several  $\mu\text{m}$ . The lamination number of the electron transporting layers 15 is not particularly limited; however, it is preferably 2 ~ 10.

[0073]

Last, a cathode 16 is laminated, and an organic EL element 1 can be obtained. The cathode 16 is formed of metal, and a vapor-deposition method or sputtering can be used. In order to protect the organic layer which is a base from a damage in manufacturing a film, a vacuum vapor-deposition method is preferable. In the above-described manufacturing of the organic EL element 1, it is preferable to consistently manufacture from the anode to the cathode with one-time vacuum drawing.

[0074]

Note that a forming method of each layer of the organic EL element of the present invention is not particularly limited. For example, it can be formed by a known method of a conventionally known vacuum vapor-deposition method, a molecular beam epitaxy method (MBE method), a dipping method of a solution in which a solvent is dissolved, or a coating method such as a spin coating method, a casting method, a bar coat method, or a roller coating method.

[0075]

A thickness of each organic layer of the organic EL element of the present invention is not particularly limited; however, in general, it is preferable to be normally in a range of several nm to 1  $\mu\text{m}$ , since defects such as pin holes are easy to be generated when a film thickness is too thin, and when, on the other hand, a film thickness is too thick, a high application voltage is required and it becomes inefficient. Note that in the case of applying a direct voltage to the organic EL element, light emission can be observed when setting an anode to the polarity of + and setting a cathode to the polarity of -, and when a voltage of 5 ~ 40 V is applied. In addition, when applying a voltage with the opposite polarity, a current does not flow and light emission is not generated. Further, when an alternating voltage is applied, uniform light emission can be observed only when the anode is the polarity of + and the cathode is the polarity of -. A waveform of the applied alternating current may be arbitrary.

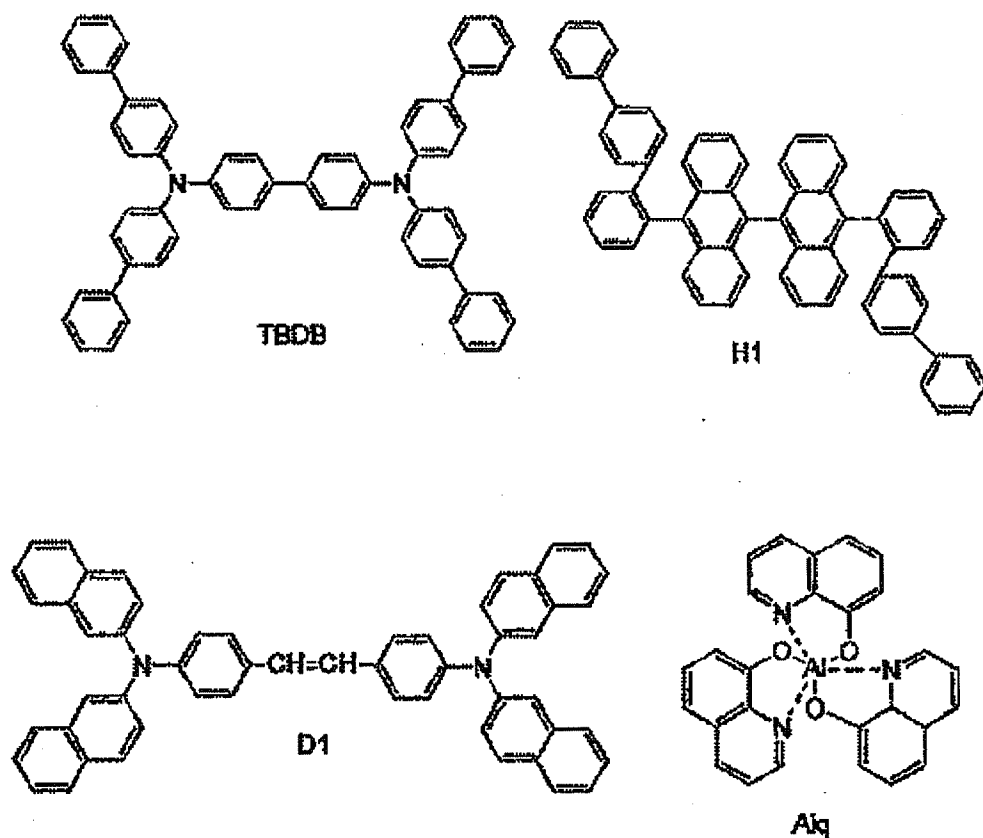
[0076]

[Embodiment]

Hereinafter, embodiments of the present invention are explained in detail; however, the invention is not limited to these embodiments. Compounds used in the embodiments are shown below.

[0077]

[Chemical Formula 7]



[0078]

#### Embodiment 1

After performing ultrasonic cleaning of a glass substrate equipped with an ITO transparent electrode line (made by GEOMATEC Company Limited) with 25 mm × 75 mm × 1.1 mm thickness in isopropyl alcohol for five minutes, a UV ozone cleaning was performed for thirty minutes. The glass substrate equipped with the transparent electrode line, after cleaning, was attached to a substrate holder of a vacuum vapor-deposition apparatus, and an N,N,N',N'-tetra(4-biphenyl)-dianilino-biphenylene layer (hereinafter, referred to as a TBDB layer) having a film thickness of 60 nm was formed over a surface of a side formed with the transparent electrode line, to cover the transparent electrode. This film functions as a hole transporting layer.

[0079]

Subsequently to the film formation of the TBDB film, co-vapor deposition of molybdenum trioxide and cesium (Cs source: made by SAES Getter Company) with 10 nm was performed over this TBDB film, by using a resistance heating board. A ratio

of vapor deposition was set at such a ratio that 0.1 nm of a film of cesium was formed whereas 10 nm of a film of molybdenum trioxide was formed. This film functions as an inorganic compound layer. Over this, 60 nm of the TBDB layer was vapor-deposited in a similar manner to the above manner.

[0080]

Next, a film of a host H1 with a thickness of 40 nm was formed over this TBDB layer by vapor-deposition. At the same time, a dopant D1 was co-vapor deposited as a light emitting molecule. A vapor-deposition ratio at the time was set at H1: D1 = 20: 1 (weight ratio). This film functions as a light emitting layer. Further, a film of Alq having a thickness of 20 nm was formed by vapor-deposition. This functions as an electron transporting layer. After this, LiF of 1 nm was vapor-deposited as an insulating film. Lastly, metal Al was vapor-deposited with a film thickness of 150 nm, a metal cathode was formed, and an organic EL light emitting element was formed.

[0081]

Regarding this organic EL element, a driving voltage in emitting light with a brightness of 1,000 nit, and a half-life period when light emission is performed with an initial brightness (L0) of 1,000 nit were measured. In addition, after keeping this organic EL element at a temperature of 105 °C for 100 hours, it is returned to a room temperature, and the existence of a leakage of a current was examined. Note that the existence of a leakage of a current was performed by checking the existence of a leakage current by applying a voltage with an opposite polarity to a usual polarity. Specifically, the existence of a leakage current was assessed by applying a voltage of 5V with an opposite polarity. Measurement results of Embodiment 1, and Embodiment 2 and Comparative Examples 1 ~ 3 described below are shown in Table 1.

[0082]

[Table 1]

	Driving Voltage (@1,000 nit)	Half-Life Period (L0 = 1,000 nit)	Existence of Leakage
Embodiment 1	5.8 V	1,500 h	No leak element
Comparative Example 1	7.5 V	1,400 h	No leak element
Embodiment 2	6.3 V	1,300 h	No leak element
Comparative Example 2	7.8 V	1,300 h	No leak element
Comparative Example 3	6.6 V	1,600 h	Leak element

[0083]

Comparative Example 1

An organic EL element was formed in exactly a same manner as in Embodiment 1, except that the inorganic compound layer was not formed. This organic EL element was assessed in the same manner as in Embodiment 1.

[0084]

#### Embodiment 2

Over a surface, which was a side where a transparent electrode line was formed, of a glass substrate equipped with an ITO transparent electrode line cleaned in the same manner as in Embodiment 1, a TBDB layer was formed with a film thickness of 60 nm to cover the transparent electrode. This film functions as a hole transporting layer. Over this, a film of H1 with a thickness of 40 nm was formed by vapor-deposition. At the same time, a dopant D1 was co-vapor deposited as a light emitting molecule. The vapor-deposition was performed with a vapor-deposition ratio of H1: D1 = weight ratio 20: 1. This film functions as a light emitting layer. Further, a film of Alq with a thickness of 20 nm was formed by vapor-deposition. This functions as an electron transporting layer. Subsequently to the film formation of the Alq film, co-vapor deposition of molybdenum trioxide and cesium fluoride with a thickness of 10 nm was performed over this Alq film, by using a resistance heating board. A ratio of vapor-deposition was set at such a ratio that 0.1 nm of a film of cesium fluoride was formed whereas 10 nm of a film of molybdenum trioxide was formed. This film functions as an inorganic compound layer. Further, a film of Alq with a thickness of 20 nm was formed over the inorganic compound layer by vapor-deposition, an insulating layer and a metal cathode were formed in a same manner as in Embodiment 1, and an organic EL light emitting element was formed. This organic EL element was assessed in a same manner as in Embodiment 1.

[0085]

#### Comparative Example 2

An organic EL element was formed in exactly the same manner as in Embodiment 2, except that the inorganic compound layer was not formed. This organic EL element was assessed in the same manner as in Embodiment 1.

[0086]

#### Comparative Example 3

An organic EL element was formed in exactly the same manner as in Comparative Example 1, except that the number of the TBDB layers was set at one and the film thickness was set at 60 nm. This organic EL element was assessed in the same manner as in Embodiment 1.

[0087]



From the above-described measurement results, it could be confirmed that there was no difference in the half-life periods, regardless of the existence of the inorganic compound layer, however, that the driving voltage is reduced in the element in which the inorganic compound layer was formed, despite the layer thickness of the element was thick. On the other hand, when the existence of a leakage of an organic EL element is examined after keeping at a temperature of 105 °C for 100 hours, a leakage was generated in the element of Comparative Example 3, in which the hole transporting layer had been thinned.

[0088]

[Effect of the Invention]

According to the present invention, an organic EL element can be provided, which can perform low voltage driving, though it has a thick film structure.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] A cross-sectional view of an organic EL element of one embodiment mode of the present invention.

[Explanation of Reference]

- 1, 2 Organic EL element
- 11 Substrate
- 12 Anode
- 13 Hole transporting layer (charge transporting layer)
- 14 Light emitting layer
- 15 Electron transporting layer (charge transporting layer)
- 16 Cathode
- 17 Inorganic Compound layer

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

08236247     \*\*Image available\*\*

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND DISPLAY DEVICE

PUB. NO.:     2004-349007 [JP 2004349007 A]

PUBLISHED:     December 09, 2004 (20041209)

INVENTOR(s):   KAWAMURA HISAYUKI

APPLICANT(s):   IDEMITSU KOSAN CO LTD

APPL. NO.:     2003-141973 [JP 2003141973]

FILED:           May 20, 2003 (20030520)

INTL CLASS:     H05B-033/14; H05B-033/22

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element capable of driving at low voltage despite its thick film structure.

SOLUTION: In the organic electroluminescent element 1 provided with a positive electrode 12 and a negative electrode 16 forming a pair of electrodes, and a luminous layer 14 made of an organic compound interposed between the electrodes, a charge transport layer 13 made of an organic compound exists between at least either the positive electrode 12 or the negative electrode 16 and the luminous layer 14, and that, the charge transport layer 13 is in a laminated state through an inorganic compound layer 17.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/22

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

A

B

D

Z

テーマコード(参考)

3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全30頁)

(21) 出願番号 特願2003-141973 (P2003-141973)

(22) 出願日 平成15年5月20日 (2003.5.20)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

(72) 発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

Fターム(参考) 3K007 AB06 DB03 EA00 EC00 FA01

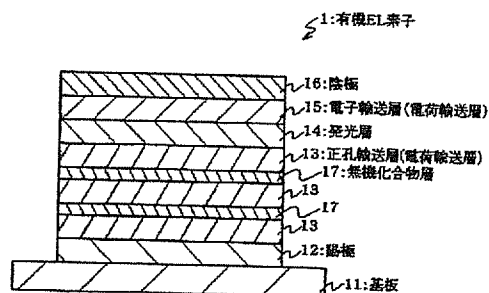
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】 厚膜構成でありながら低電圧駆動が可能な有機EL素子を提供する。

【解決手段】 一对の電極を形成する陽極12及び陰極16と、電極に挟持された有機化合物からなる発光層14を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、陽極12又は陰極16の少なくともいずれか一方と発光層14の間に、有機化合物からなる電荷輸送層13が存在し、かつ電荷輸送層13が無機化合物層17を介して積層された構成になっていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子1である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一对の電極を形成する陽極及び陰極と、  
前記電極に挟持された有機化合物からなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、  
前記陽極又は陰極の少なくともいずれか一方と発光層の間に、有機化合物からなる電荷輸送層が存在し、  
かつ前記電荷輸送層が、無機化合物層を介して積層された構成になっていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 2】

前記陽極と発光層の間に、電荷輸送層として正孔輸送層が存在し、前記正孔輸送層が無機化合物層を介して積層された構成になっていることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 3】

前記陰極と発光層の間に、電荷輸送層として電子輸送層が存在し、前記電子輸送層が無機化合物層を介して積層された構成になっていることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 4】

前記無機化合物層が、周期律表の 3 ～ 12 族の元素を少なくともひとつ含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 5】

前記正孔輸送層中に存在する無機化合物層が、さらに周期律表の 1 ～ 2 族の元素を少なくともひとつ含むことを特徴とする請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示画面を有する表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは、電荷輸送層が無機化合物を介して積層化していることを特徴としている有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する。）は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れる等の長を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

## 【0003】

この EL 素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機 EL 素子と、有機化合物を用いてなる有機 EL 素子とがあり、このうち、特に有機 EL 素子は、印加電圧を大幅に低くし得る上に、フルカラー化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であることから、次世代の発光素子として開発がなされている。

## 【0004】

この有機 EL 素子の構成については、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入・輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば、陽極／正孔注入・輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入・輸送層／発光層／電子注入層／陰極の構成のものが知られている。

ここで正孔注入・輸送層は、陽極より正孔を注入し、有機発光層へこれを輸送する機能を

10

20

30

40

より電子を注入し、有機発光層へこれを輸送する機能を有する。また、有機発光層は正孔と電子の注入を受ける機能と、正孔と電子の再結合により発光する機能を有する。

【 0 0 0 5 】

有機EL素子は、電極の間に挟持されている薄膜が、わずか100～1000nmという超薄膜であることから、数V～数十Vという低電圧で高輝度の発光が得られる。

一方、そのような超薄膜であることから、基板や電極のきわめて微細な突起物の影響を受け、ショートしたり画素欠陥になったりすることが多く、実用上大きな問題となっていた。

これを回避するため、電極に挟持される有機化合物層を厚膜にする方法が知られているが、反面、駆動電圧が高くなることから、電圧を上げることなく有機EL素子を厚膜化する技術が開示されている。 10

【 0 0 0 6 】

例えば、高分子にアミン化合物を分散させ、酸化物を加えることによりドーピングし、それを塗布して有機EL素子の正孔輸送層を形成する技術が開示されている（例えば、非特許文献1参照。）。

しかしながら、塗布法は、薄膜の中に残留溶媒が存在し、有機EL素子の電極と反応して欠陥となることが知られている。

【 0 0 0 7 】

また、蒸着可能な酸化物とアミン化合物とを共蒸着し、同様の正孔輸送層を形成する方法もある（例えば、特許文献1参照。）。

しかしながら、酸化性のドーパントが素子の駆動に伴い拡散し、発光層に影響を与えることが多く、長寿命な有機EL素子を得るには不向きであった。 20

【 0 0 0 8 】

【 非特許文献 1 】

谷口彬雄著「低駆動電圧厚膜有機EL素子」、M&BE Vol. 10, No. 1 (1999) p. 20-28

【 特許文献 1 】

特開2000-315580号公報

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は上記課題に鑑み、厚膜構成でありながら低電圧駆動が可能な有機EL素子を提供することを目的とする。 30

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】

この課題を解決するために、本発明者らは、電荷輸送層を、無機化合物層を介した積層構成にすることにより、厚膜構成でありながら低電圧駆動が可能となることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 1 1 】

本発明の第一の態様によれば、一对の電極を形成する陽極及び陰極と、この電極に挟持された有機化合物からなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、陽極又は陰極の少なくともいずれか一方と発光層の間に、有機化合物からなる電荷輸送層が存在し、かつこの電荷輸送層が無機化合物層を介して積層された構成になっていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。 40

【 0 0 1 2 】

本発明の第二の態様によれば、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示装置が提供される。

本発明の有機EL素子は、公知の構成と組み合わせて、民生用TV、大型表示ディスプレイ、携帯電話用表示画面など各種表示装置の画面に用いることができる。

【 0 0 1 3 】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の有機EL素子は、一对の電極と、それら電極に挟持された有機化合物からなる発光層を少なくとも有している。そして、少なくとも電極のいずれか一方と発光層の間に、有機化合物からなる電荷輸送層が存在し、かつこの電荷輸送層が無機化合物層を介して積層された構成になっていることを特徴とする。

ここで、電荷輸送層とは、正孔又は電子を、電極から発光層へ輸送する機能を有する有機化合物からなる層を意味し、例えば、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層等がある。

#### 【 0 0 1 4 】

図1は、本発明の一実施形態である有機EL素子の断面図である。

10

有機EL素子1は基板11上に、陽極12、正孔輸送層（電荷輸送層）13、発光層14、電子輸送層（電荷輸送層）15及び陰極16がこの順に積層された構造を有し、正孔輸送層（電荷輸送層）13が、無機化合物層17を介して積層された構成となっている。基板11は、有機EL素子を支持する基板である。陽極12は、正孔を正孔輸送層13又は発光層14に注入する役割を担うものである。正孔輸送層13は、発光層14への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層である。陰極16は、電子を電子輸送層15又は発光層14に注入する役割を担うものである。電子輸送層15は、発光層14への電子の注入を助ける層である。発光層14は、主に電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげるものである。

#### 【 0 0 1 5 】

20

有機EL素子1では、正孔輸送層13が、無機化合物層17を介して積層された構成となっている。

電荷輸送層である正孔輸送層を厚膜化することにより、素子のショートや、画素欠陥を防止できる。しかしながら、従来、一般的である単層からなる正孔輸送層の場合、正孔輸送層の膜厚を厚くするにしたがい、素子の駆動電圧が急激に上昇するため、正孔輸送層を厚膜にするには限界があった。

一方、本発明のように、正孔輸送層13を、無機化合物層17を介して積層した構成にすることにより、正孔輸送層13の膜厚増加に伴う駆動電圧の上昇を抑制することができる。従って、単層からなる正孔輸送層13よりも厚膜化することが可能となり、有機EL素子のショートや、画素欠陥をより有効に防止できる。

30

尚、本実施形態では、正孔輸送層13のみを、無機化合物層17を介して積層した構成としているが、正孔輸送層13及び電子輸送層15の両方を上記の積層構成としてもよく、また、電子輸送層15のみを積層構成としてもよい。

#### 【 0 0 1 6 】

また、本実施形態において、正孔輸送層13の積層数は3層としているが、これに制限されるものではない。正孔輸送層13の積層数は2～10層が好ましい。正孔輸送層13は、それぞれの層が異なっても、同一でもよい。

同様に、無機化合物層17の積層数は2層としているが、これに制限されるものではない。無機化合物層17の積層数は1～9層が好ましい。

尚、無機化合物層17が、二層以上形成されている場合は、それぞれの層が異なっても、同一でもよい。

40

#### 【 0 0 1 7 】

無機化合物層17の膜厚は、数nm～数十nmの範囲から選択される。具体的には、1～20nm、好ましくは1～10nmである。

また、正孔輸送層13の膜厚は、5nm～5μmの範囲で適宜選択することが好ましく、特に5nm～100nmの範囲とすることが好ましい。

尚、電子輸送層15を、無機化合物層17を介した積層構成とするときは、正孔輸送層13の構成と同様な膜厚・積層数とすることが好ましい。

#### 【 0 0 1 8 】

含む無機化合物層であることが望ましい。

尚、本明細書において周期表とは、長周期型周期表を意味する。

具体的には、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt等の酸化物、硫化物、カルコゲナイド、ハロゲン化物、窒化物、リン化物等である。

好ましくは、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化イリジウム、硫化カドミウム、硫化モリブデン、硫化亜鉛、ヨウ化銅、臭化銀等である。

これらの無機化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上の組み合わせで使用してもよい。

【0019】

10

無機化合物層は、さらに、周期表における1～2族の元素を少なくともひとつ含むことがより好ましい。

具体的には、Li、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba等、及びそれらの酸化物、硫化物、カルコゲナイド、ハロゲン化物、窒化物、リン化物等である。

好ましくは、リチウム、フッ化リチウム、酸化リチウム、ナトリウム、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、カルシウム、セシウム、酸化セシウム、フッ化セシウム、ヨウ化セシウム、酸化バリウム、塩化バリウム等である。これらの無機化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上の組み合わせで使用してもよい。

【0020】

20

以下、有機EL素子の構成及び各部材について説明する。

(1) 有機EL素子の構成

有機EL素子の構成としては、

▲1▼ 陽極／正孔輸送帯域／発光層／陰極

▲2▼ 陽極／発光層／電子輸送帯域／陰極

▲3▼ 陽極／正孔輸送帯域／発光層／電子輸送帯域／陰極

▲4▼ 陽極／正孔輸送帯域／発光層／付着改善層／陰極

▲5▼ 陽極／絶縁層／正孔輸送帯域／発光層／電子輸送帯域／陰極

▲6▼ 陽極／正孔輸送帯域／発光層／電子輸送帯域／絶縁層／陰極

▲7▼ 陽極／無機半導体層／絶縁層／正孔輸送帯域／発光層／絶縁層／陰極

30

▲8▼ 陽極／絶縁層／正孔輸送帯域／発光層／電子輸送帯域／絶縁層／陰極

等の構造を挙げることができる。これらの構造を基板上に形成する。

これらの中で通常▲3▼▲5▼▲6▼の構成が好ましく用いられる。

尚、本発明はこれらに限定されるものではない。

また、正孔輸送帯域は、少なくとも1層の正孔輸送層又は上述した無機化合物層を介して積層した正孔輸送層を含み、必要に応じて正孔注入層等を有する。

電子輸送帯域は、少なくとも1層の電子輸送層又は上述した無機化合物層を介して積層した電子輸送層を含み、必要に応じて電子注入層等を有している。

【0021】

40

(2) 透光性基板

本発明の有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は、有機EL素子を支持する基板であり、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

限られず、基板の反対側から光を取り出すこともできる。この場合、基板は透明でなくともよい。

【 0 0 2 2 】

### ( 3 ) 陽極

有機薄膜 E L 素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4. 5 e V 以上の仕事関数を有することが効果的である。

本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金 ( I T O ) 、酸化錫 ( N E S A ) 、金、銀、白金、銅等が適用できる。

【 0 0 2 3 】

陽極は、これらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。 10

発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が 1 0 % より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百  $\Omega / \square$  以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常 1 0 n m ~ 1  $\mu$  m 、好ましくは 1 0 ~ 2 0 0 n m の範囲で選択される。

【 0 0 2 4 】

### ( 4 ) 発光層

有機 E L 素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。即ち、

▲ 1 ▼ 注入機能 ; 電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能 20

▲ 2 ▼ 輸送機能 ; 注入した電荷 ( 電子と正孔 ) を電界の力で移動させる機能

▲ 3 ▼ 発光機能 ; 電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能がある。

【 0 0 2 5 】

但し、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スピンコート法、L B 法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。

ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、L B 法により形成された薄膜 ( 分子累積膜 ) とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。 30

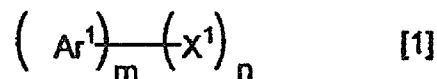
【 0 0 2 6 】

また、特開昭 5 7 - 5 1 7 8 1 号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

発光層に用いられる材料は、長寿命な発光材料として公知のものを用いることが可能であるが、式 [ 1 ] で示される材料を発光材料として用いることが望ましい。

【 0 0 2 7 】

【 化 1 】



( 式中、A r <sup>1</sup> は核炭素数 6 ~ 5 0 の芳香族環であり、X <sup>1</sup> は置換基である。m は 1 ~ 5 の整数、n は 0 ~ 6 の整数である。尚、m  $\geq$  2 のとき、A r <sup>1</sup> はそれぞれ同じでも異なっているいてもよく、n  $\geq$  2 のとき、X <sup>1</sup> はそれぞれ同じでも異なっているいても良い。m は 1 ~ 2 、n は 0 ~ 4 が好ましい。 )

【 0 0 2 8 】



レン環、アズレン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、アセフェナンスリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルピセン環、コロネン環、トリナフチレン環等が挙げられる。

好ましくはフェニル環、ナフチル環、アントラセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環、トリナフチレン環等が挙げられる。

さらに好ましくはフェニル環、ナフチル環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環等が挙げられる。

10

#### 【0029】

X' の具体例は、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のカルボキシ基、置換又は無置換のステリル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等である。

#### 【0030】

置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

20

30

#### 【0031】

好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

#### 【0032】

置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、

40

ル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリ  
 ル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリ  
 ル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリ  
 ニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カル  
 バゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェ  
 ナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナ  
 ンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナ  
 ンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジ  
 ニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジ  
 ニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、  
 1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-  
 フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェ  
 ナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナ  
 ンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンス  
 ロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロ  
 リン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン  
 -4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6  
 -イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イ  
 ル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イ  
 ル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イ  
 ル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル  
 基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、  
 2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2,  
 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-  
 フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フ  
 エナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナ  
 ンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンス  
 ロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリ  
 ン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン  
 -3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5  
 -イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イ  
 ル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル  
 基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチ  
 アジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニ  
 ル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4  
 -フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾ  
 リル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-  
 フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2  
 -メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール  
 -5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3  
 -メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロ  
 ール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-  
 1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4  
 -メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル1-インドリル基、4-t-ブチル1-イ  
 ンドリル基、2-t-ブチル3-インドリル基、4-t-ブチル3-インドリル基等が挙  
 げられる。  
 【 0 0 3 3 】

プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2'-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブromo-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 4 】

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルコキシ基は-OYで表される基であり、Yの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブromo-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 5 】

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイ

ル基、2- $\alpha$ -ナフチルエチル基、1- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、 $\beta$ -ナフチルメチル基、1- $\beta$ -ナフチルエチル基、2- $\beta$ -ナフチルエチル基、1- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロベンジル基、p-ブromoベンジル基、m-ブromoベンジル基、o-ブromoベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、m-シアノベンジル基、o-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

# 【 0 0 3 6 】

置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールオキシ基は-OY'と表され、Y'の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1,7-フェナンスロリン-2-イル基、1,7-フェナンスロリン-3-イル基、1,7-フェナンスロリン-4-イル基、1,7-フェナンスロリン-5-イル基、1,7-フェナンスロリン-6-イル基、1,7-フェナンスロリン-8-イル基、1,7-フェナンスロリン-9-イル基、1,7-フェナンスロリン-10-イル基、1,8-フェナンスロリン-2-イル基、1,8-フェナンスロリン-3-イル基、1,8-フェナンスロリン-4-イル基、1,8-フェナンスロリン-5-イル基、1,8-フェナンスロリン-6-イル基、1,8-フェナンスロリン-7-イル基、1,8-フェナンスロリン-9-イ

基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、  
 1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1,  
 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-  
 フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-  
 フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-  
 フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フ  
 ェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナ  
 ンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンス  
 ロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリ  
 ン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン  
 -3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5  
 -イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル  
 基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル  
 基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、  
 2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2,  
 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-  
 フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナ  
 ジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3  
 -フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノ  
 キサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基  
 、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジア  
 ザリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-  
 1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-  
 メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-  
 2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-  
 t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基  
 、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-イ  
 ンドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル1-インドリル基、4-t  
 -ブチル1-インドリル基、2-t-ブチル3-インドリル基、4-t-ブチル3-イン  
 ドリル基等が挙げられる。

# 【 0 0 3 7 】

置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリールチオ基は -S Y'' と表され、Y'' の例  
 としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アント  
 リル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナ  
 ントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-  
 ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル  
 基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフ  
 ェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、  
 m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2  
 -イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p  
 -(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1  
 -ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4''-  
 t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジ  
 ニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、  
 3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-イン  
 ドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-  
 イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-  
 フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-  
 ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラ

ル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-ブチル-3-インドリル基、4-t-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

[ 0 0 3 8 1 ]

してはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1, 2-ジプロモエチル基、1, 3-ジプロモイソプロピル基、2, 3-ジプロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリプロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 9 】

置換又は無置換のスチリル基の例としては、2-フェニル-1-ビニル基、2, 2-ジフェニル-1-ビニル基、1, 2, 2-トリフェニル-1-ビニル基等が挙げられる。

ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

上記の化合物の具体例を以下に示す。

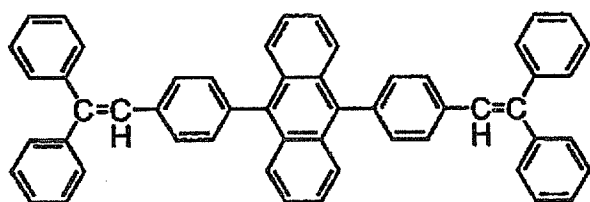
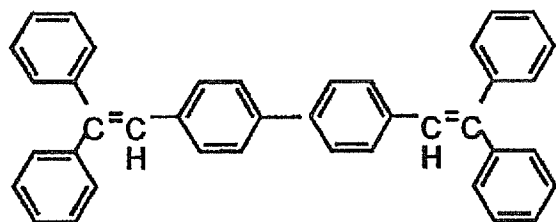
#### 【 0 0 4 0 】

他に、8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム錯体等の金属錯体や、4, 4'-ビス(カルバゾール-9-イル)-1, 1'-ビフェニル等のヘテロ環化合物も好適である。

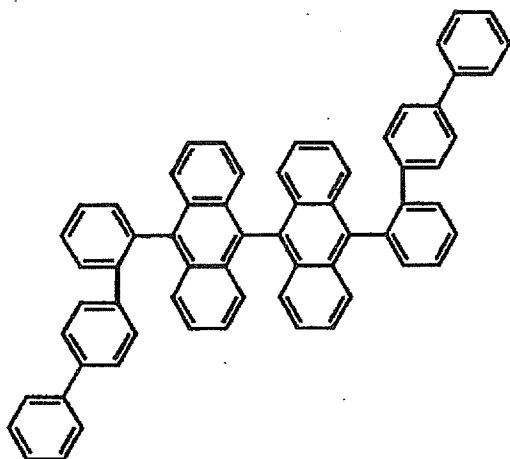
上記の化合物の具体例を以下に示す。

#### 【 0 0 4 1 】

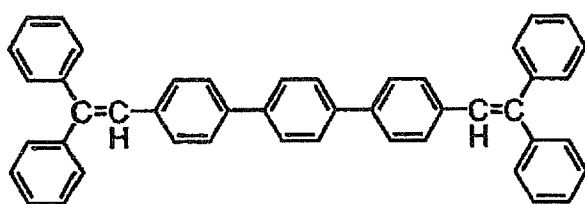
#### 【 化 2 】



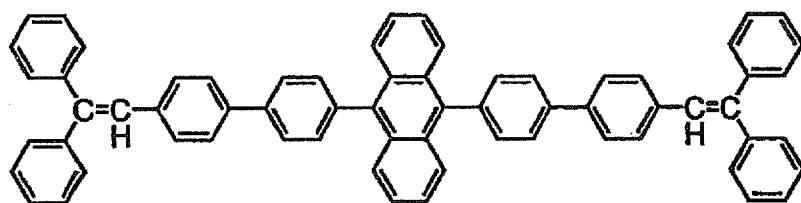
10



20

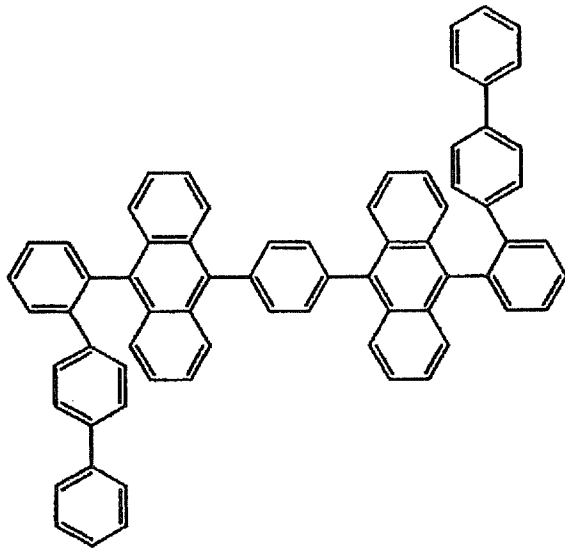


30

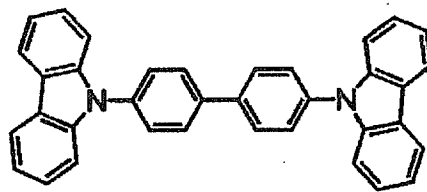
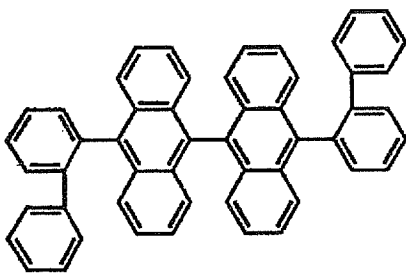


40

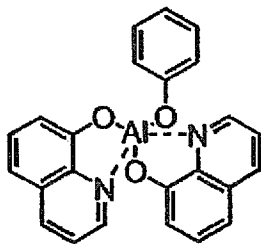




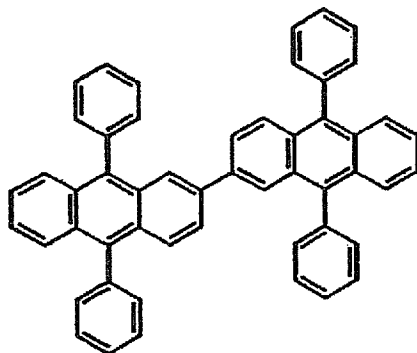
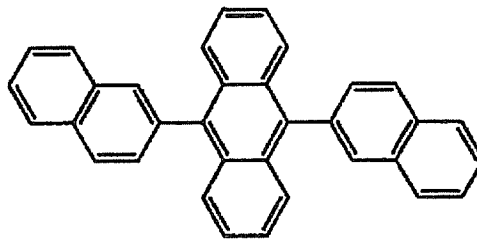
10



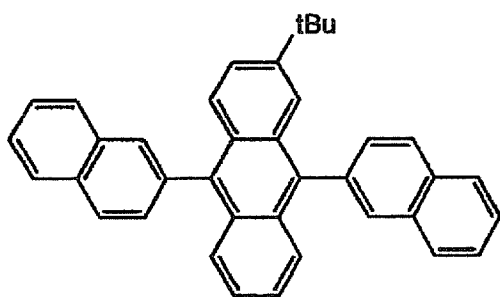
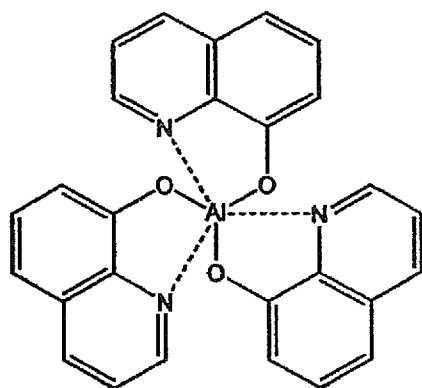
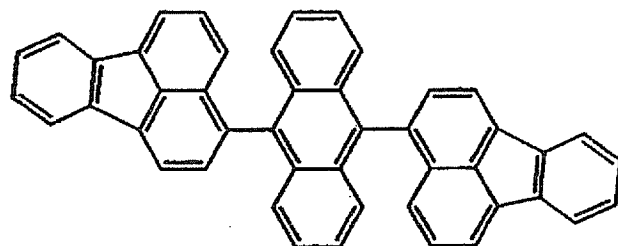
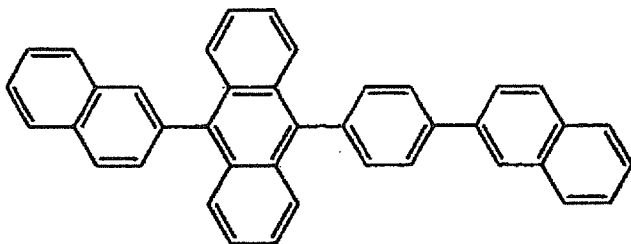
20



30



40

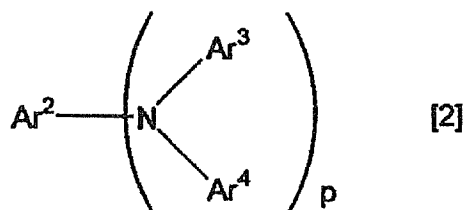


## 【 0 0 4 2 】

発光層には、さらに蛍光性化合物をドーパントとして少量添加し、発光性能を向上させることが可能である。このようなドーパントは、それぞれ長寿命な発光材料として公知のものを用いることが可能であるが、式〔 2 〕で示される材料を発光材料のドーパント材料として用いることが望ましい。

## 【 0 0 4 3 】

## 【 化 3 】



(式中、 $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^4$  は、置換又は無置換の核炭素数 6 ～ 50 の芳香族基、置換又は無置換のスチリル基である。p は 1 ～ 4 の整数であり、 $p \geq 2$  の場合、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  はそれぞれ同じでも異なっても良い。)

10

【 0 0 4 4 】

置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 の芳香族基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等が挙げられる。

20

【 0 0 4 5 】

好ましくはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、3-フルオランテニル基等

30

【 0 0 4 6 】

置換又は無置換のスチリル基の例としては、2-フェニル-1-ビニル基、2,2-ジフェニル-1-ビニル基、1,2,2-トリフェニル-1-ビニル基等が挙げられる。

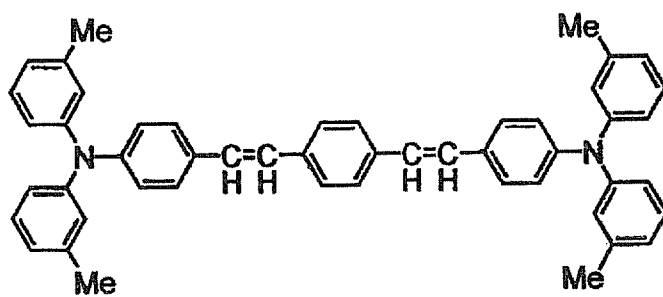
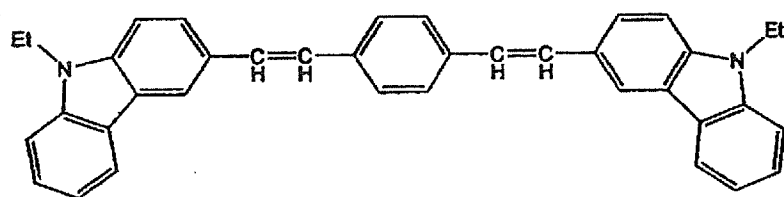
【 0 0 4 7 】

他にも、例えば、ルブレンのような縮合芳香族化合物、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  のような金属錯体、さらに、クマリンや DCJT B のような蛍光色素を添加してもよい。

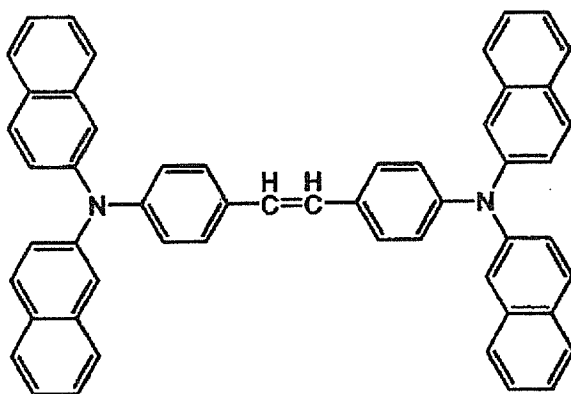
上記化合物の具体例を以下に示す。

【 0 0 4 8 】

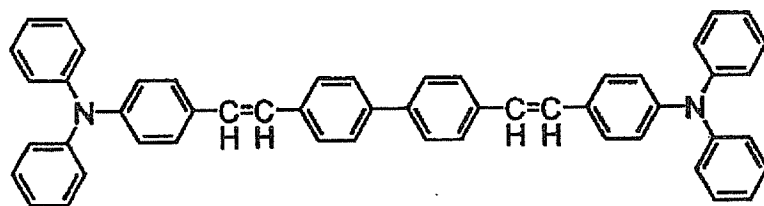
【 化 4 】



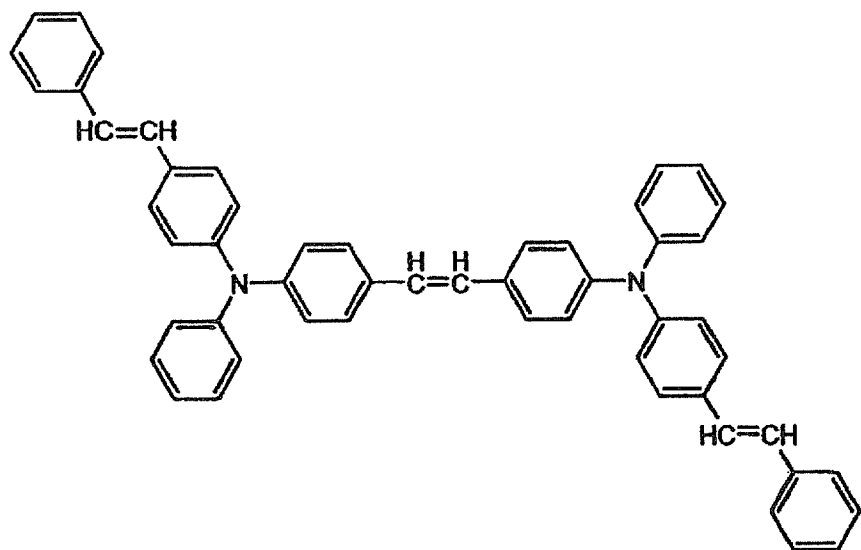
10



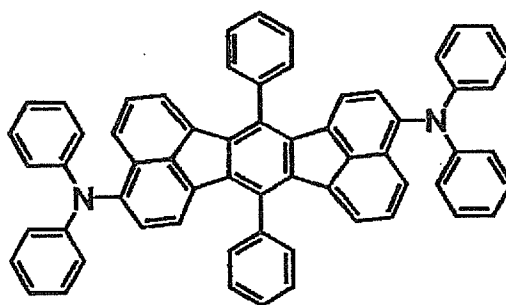
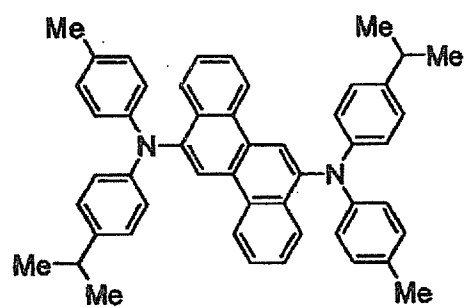
20



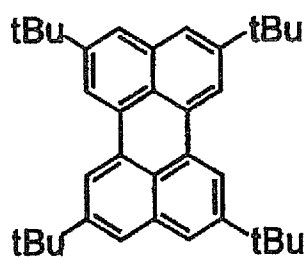
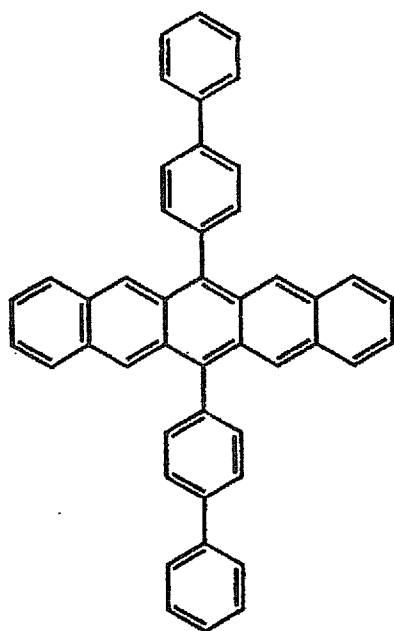
30



10

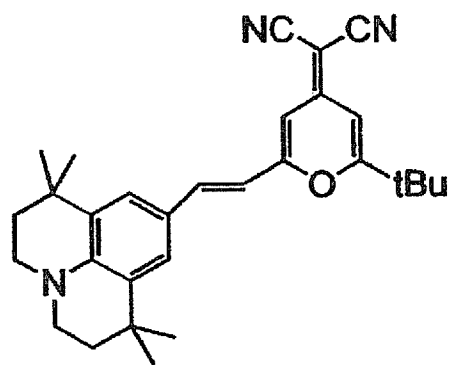


20

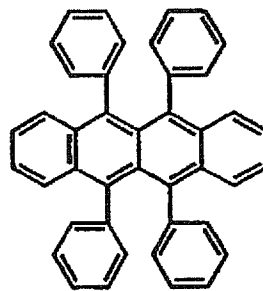


30

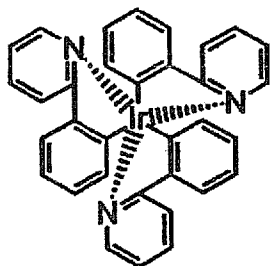
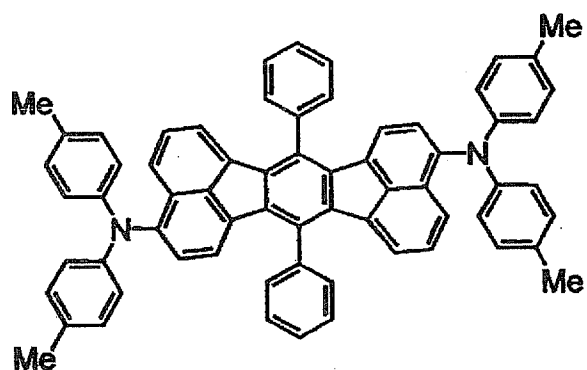
40



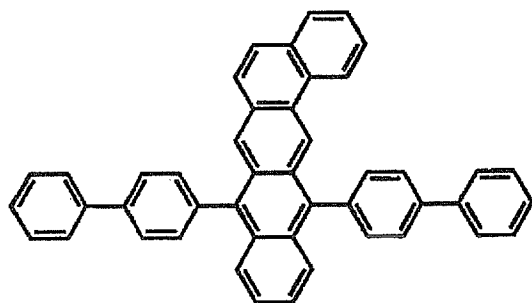
DCJT B



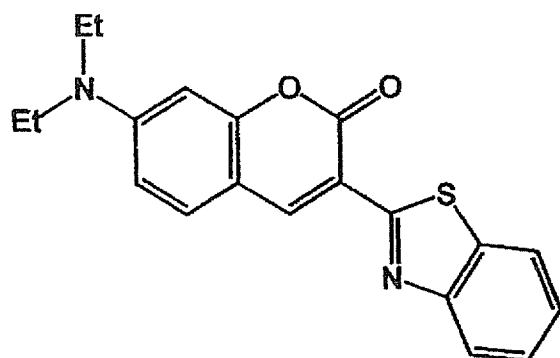
10

Ir (PPy)<sub>3</sub>

20



30



40

【 0 0 4 9 】

( 5 ) 正孔輸送帯域

正孔輸送帯域は、少なくとも 1 層の正孔輸送層又は上述した無機化合物層を介して積層し

度が大きく、イオン化エネルギーが通常  $5.5 \text{ eV}$  以下と小さい。このような正孔輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに、正孔の移動度が、例えば、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$  の電界印加時に、少なくとも  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$  であれば好ましい。

#### 【0050】

正孔輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

具体例として、例えば、トリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラズリン誘導体及びピラズロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリールアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等）に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフエンオリゴマー）等を挙げるができる。

#### 【0051】

正孔輸送帯域には、さらに正孔の注入を助けるために、別途正孔注入層を設けることもできる。正孔注入層の材料としては、上述の正孔輸送層と同様の材料を使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報等）に開示のもの）、芳香族第二級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書）等を用いることができる。

号公報、同 54-64299 号公報、同 55-79450 号公報、同 55-144250 号公報、同 56-119132 号公報、同 61-295558 号公報、同 61-98353 号公報、同 63-295695 号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

#### 【0052】

また、米国特許第 5,061,569 号に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下 NPD と略記する)、また、特開平 4-308688 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4,4',4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下 MT 10 DATA と略記する)等を挙げることができる。

また、芳香族ジメチリデン系化合物の他、p 型 Si、p 型 SiC 等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

#### 【0053】

正孔輸送層及び正孔注入層は、上述した化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の各層の膜厚は、特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5  $\mu$ m である。この正孔輸送層は、上述した材料の一種又は二種以上から構成されてもよく、また、正孔輸送層が二層以上のときは、それぞれが別種の化合物からなる正孔輸送層であってもよい。

#### 【0054】

また、有機半導体層も正孔輸送層の一部であるが、これは発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 $10^{-1} \sim 10^0$  S/cm 以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフエンオリゴマーや、特開平 8-193191 号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

#### 【0055】

##### (6) 電子輸送帯域

電子輸送帯域は、少なくとも 1 層の電子輸送層又は上述した無機化合物層を介して積層した電子輸送層を含み、必要に応じて電子注入層等を有している。

電子輸送層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また、 30 付着改善層は、この電子輸送層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体が好適である。

上記 8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン(一般に 8-キノリノール又は 8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

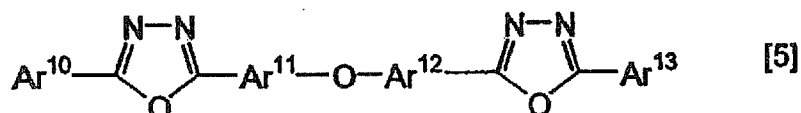
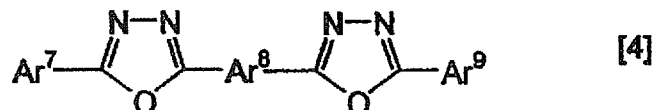
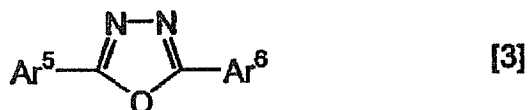
例えば、(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(Alq)を電子輸送層として用いることができる。

一方オキサジアゾール誘導体としては、以下の式[3]~式[5]で表される電子伝達化合物が挙げられる。

#### 【0056】

##### 【化 5】





10

(式中  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{13}$  はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また  $Ar^8$ ,  $Ar^{11}$ ,  $Ar^{12}$  は、置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

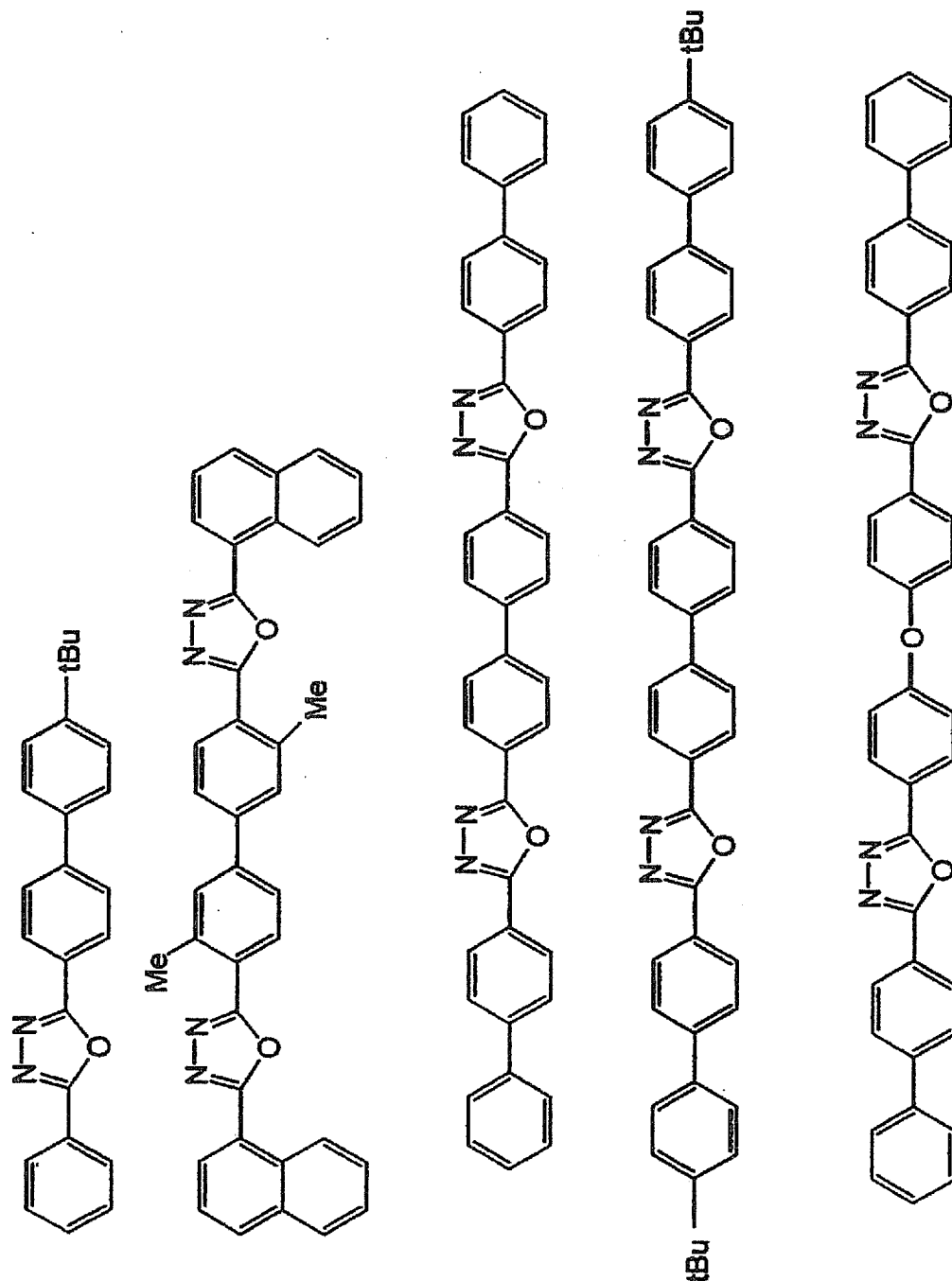
【 0 0 5 7 】

ここでアリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。またアリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。また、置換基としては炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。  
上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のことを挙げる事ができる。

【 0 0 5 8 】

【 化 6 】

20



10

20

30

## 【 0 0 5 9 】

本発明の好ましい形態に、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元できる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

40

## 【 0 0 6 0 】

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：2.14 eV）。

(仕事関数:  $2.9\text{ eV}$ )、 $\text{Sr}$  (仕事関数:  $2.0 \sim 2.5\text{ eV}$ )、及び $\text{Ba}$  (仕事関数:  $2.52\text{ eV}$ ) からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が  $2.9\text{ eV}$  以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$  及び  $\text{Cs}$  からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、 $\text{Rb}$  又は  $\text{Cs}$  であり、最も好ましいのは、 $\text{Cs}$  である。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機 EL 素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

#### 【0061】

また、仕事関数が  $2.9\text{ eV}$  以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、 $\text{Cs}$  を含んだ組み合わせ、例えば、 $\text{Cs}$  と  $\text{Na}$ 、 $\text{Cs}$  と  $\text{K}$ 、 $\text{Cs}$  と  $\text{Rb}$  あるいは  $\text{Cs}$  と  $\text{Na}$  と  $\text{K}$  との組み合わせであることが好ましい。 $\text{Cs}$  を組合わせて含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機 EL 素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

#### 【0062】

本発明においては、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けても良い。これにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

#### 【0063】

具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$  及び  $\text{NaO}$  が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 、及び  $\text{CaSe}$  が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$  及び  $\text{NaCl}$  等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  及び  $\text{BeF}_2$  といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

#### 【0064】

また、電子注入層を構成する半導体としては、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$  及び  $\text{Zn}$  の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

#### 【0065】

#### (7) 陰極

陰極としては、仕事関数の小さい ( $4\text{ eV}$  以下) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属等が挙げられる。

陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は  $10\%$

また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega$ /□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1 $\mu$ m、好ましくは50～200nmである。

【0066】

#### (8) 絶縁層

有機EL素子は超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一对の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

【0067】

#### (9) 有機EL素子の作製例

以上例示した材料及び方法により、陽極、発光層、電荷輸送層として正孔輸送層及び／又は電子輸送層、必要に応じて正孔注入層、電子注入層等を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0068】

以下、透光性基板上に陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子(図1参照)の作製例を記載する。

まず、適当な透光性基板11上に陽極材料からなる薄膜を1 $\mu$ m以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極12を作製する。

次に、この陽極12上に正孔輸送層13を設ける。

正孔輸送層13の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔輸送層13を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔輸送層13の材料)、目的とする正孔輸送層13の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に、蒸着源温度50～450℃、真空度 $10^{-7} \sim 10^{-3}$  torr、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5 $\mu$ mの範囲で適宜選択することが好ましい。

【0069】

この正孔輸送層13の上に、無機化合物層17を数nm～数十nm形成する。この無機化合物層17は様々な方法で成膜できるが、具体的には、真空蒸着、スパッタリング、電子ビーム蒸着等である。真空蒸着法により無機化合物層17を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔輸送層の材料)、目的とする正孔輸送層13の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度500～1000℃、真空度 $10^{-7} \sim 10^{-3}$  torr、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚1nm～20nmの範囲で適宜選択することが好ましい。

【0070】

以上、正孔輸送層13及び無機化合物層17の形成を順次繰り返し、正孔輸送層13を積層することによって、駆動電圧の上昇を抑制しつつ、正孔輸送層13及び無機化合物層17により形成される部分を、数十nm～数 $\mu$ mまで厚膜化できる。正孔輸送層13の積層数は、特に制限はないが、2～10回が好ましい。

【0071】

次に、正孔輸送層13上に発光層14を設ける。発光層14の形成も、所望の有機発光材

機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層 14 を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔輸送層 13 と同じような条件範囲の中から選択することができる。

【 0 0 7 2 】

次に、この発光層 14 上に電子輸送層 15 を設ける。正孔輸送層 13、発光層 14 と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔輸送層 13、発光層 14 と同様の条件範囲から選択することができる。

尚、正孔輸送層 13 と同様に、電子輸送層 15 を、無機化合物層 17 を介して積層した構成とすることも可能である。電子輸送層 15 を積層することによって電子輸送層 15 及び無機化合物層 17 によって形成される部分を数十 nm ～数  $\mu$  m まで厚膜化できる。電子輸送層 15 の積層数は特に制限はないが、2 ～ 10 回が好ましい。

【 0 0 7 3 】

最後に、陰極 16 を積層して有機 EL 素子 1 を得ることができる。陰極 16 は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。下地の有機物層を製膜時の損傷から守るために、真空蒸着法が好ましい。

上述した有機 EL 素子 1 の作製は、一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

【 0 0 7 4 】

尚、本発明の有機 EL 素子の、各層の形成方法は特に限定されない。例えば、従来公知の真空蒸着法、分子線蒸着法 (MBE 法) あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

【 0 0 7 5 】

本発明の有機 EL 素子の各有機層の膜厚は、特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数 nm から 1  $\mu$  m の範囲が好ましい。

尚、有機 EL 素子に直流電圧を印加する場合、陽極を +、陰極を - の極性にして、5 ～ 40 V の電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には陽極が +、陰極が - の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

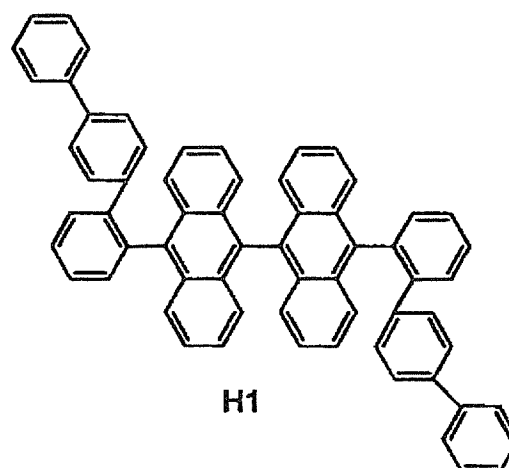
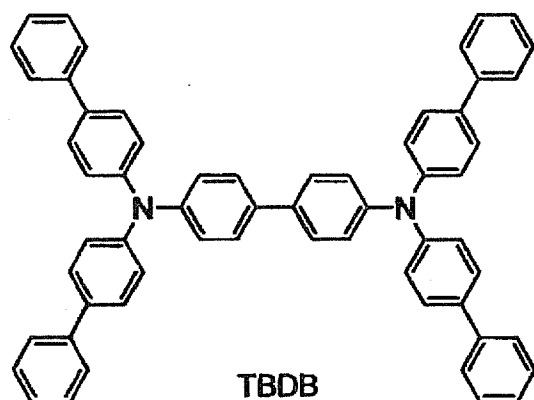
【 0 0 7 6 】

【実施例】

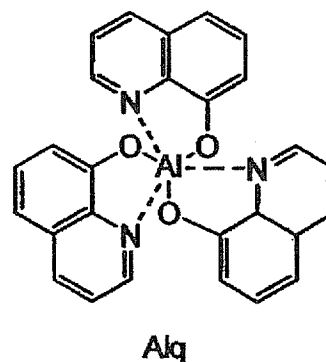
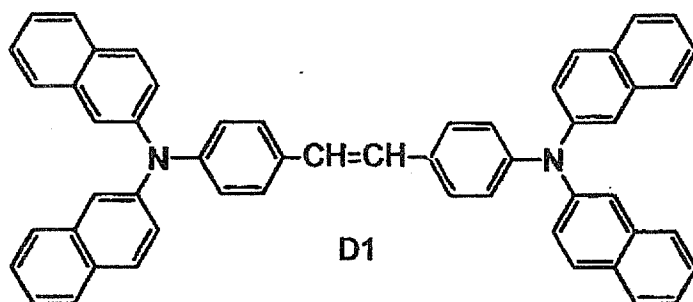
以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。実施例において使用した化合物を以下に示す。

【 0 0 7 7 】

【化 7 】



10



20

【 0 0 7 8 】

## 実施例 1

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極ライン付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行った後、UV オゾン洗浄を 30 分間行った。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、透明電極ラインが形成されている側の面上に透明電極を覆うようにして、膜厚 60 nm の N, N', N'-テトラ（4-ピフェニル）-ジアミノピフェニレン層（以下、TBDB 層という）を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

【 0 0 7 9 】

TBDB 膜の成膜に続いて、この TBDB 膜上に抵抗加熱ボートを用いて、三酸化モリブデンとセシウム（Cs 源：サエスゲッター社製）を 10 nm 共蒸着した。蒸着の比率は三酸化モリブデン 10 nm に対し、セシウム 0.1 nm 成膜する比率にした。この膜は無機化合物層として機能する。

40

この上に、先程と同様に TBDB 層を 60 nm 蒸着した。

【 0 0 8 0 】

次に、この TBDB 層上に、膜厚 40 nm のホスト H1 を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、ドーパント D1 を共蒸着した。このときの蒸着比は、H1 : D1 = 20 : 1（重量比）とした。この膜は、発光層として機能する。

さらに、膜厚 20 nm の Alq を蒸着し成膜した。これは、電子輸送層として機能する。この後、絶縁層として LiF を 1 nm 蒸着した。

最後に、金属 Al を 150 nm の厚さに蒸着し、金属陰極を形成し有機 EL 発光素子を形成した。

この有機EL素子について、1,000nitの輝度で発光させた際の駆動電圧と、初期輝度(L0)を1,000nitとして発光させたときの半減寿命を測定した。

また、この有機EL素子を105℃で100時間保存した後、室温に戻して電流のリークの有無を調べた。

尚、電流のリークの有無は、通常とは逆の極性で電圧を印加し、漏れ電流の有無を確認することによって行った。具体的には、逆の極性で5Vの電圧を印加して漏れ電流の有無を評価した。

実施例1及び以下に示す実施例2並びに比較例1～3の測定結果を表1に示す。

【0082】

【表1】

	駆動電圧 (@1,000nit)	半減寿命 (L0=1,000nit)	リークの有無
実施例1	5.8V	1,500h	リーク素子なし
比較例1	7.5V	1,400h	リーク素子なし
実施例2	6.3V	1,300h	リーク素子なし
比較例2	7.8V	1,300h	リーク素子なし
比較例3	6.6V	1,600h	リーク素子あり

【0083】

比較例1

実施例1で、無機化合物層を形成しなかった以外は、全く同様にして有機EL素子を作製した。

この有機EL素子を実施例1と同様に評価した。

【0084】

実施例2

実施例1と同様に洗浄したITO透明電極ライン付きガラス基板の透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTBD層を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

この上に、膜厚40nmのH1を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、ドーパントD1を共蒸着した。蒸着比はH1:D1=重量比20:1で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。

さらに、膜厚20nmのAlqを蒸着し成膜した。これは、電子輸送層として機能する。Alq膜の成膜に続いて、このAlq膜上に抵抗加熱ポートを用いて三酸化モリブデンとフッ化セシウムを10nm共蒸着した。蒸着の比率は三酸化モリブデン10nmに対し、フッ化セシウム0.1nm成膜する比率にした。この膜は無機化合物層として機能する。さらに、膜厚20nmのAlqを無機化合物層の上に蒸着し成膜し、実施例1と同様に、絶縁層及び金属陰極を形成し、有機EL発光素子を形成した。

この有機EL素子を実施例1と同様に評価した。

【0085】

比較例2

実施例2で、無機化合物層を形成しなかった以外は、全く同様にして有機EL素子を作製した。この有機EL素子を実施例1と同様に評価した。

【0086】

10

20

30

40

比較例 1 で、T B D B 層を一層とし、膜厚を 6 0 n m とした以外は、全く同様にして有機 E L 素子を作製した。この有機 E L 素子を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 8 7 】

上記の測定結果から、無機化合物層の有無にかかわらず、半減寿命に差はないものの、無機化合物層を形成した素子では、素子の層厚が厚いにもかかわらず、駆動電圧が低下することが確認できた。

一方、1 0 5 ℃で 1 0 0 時間保存した後の、有機 E L 素子のリークの有無を調べたところ、正孔輸送層を薄くした比較例 3 の素子ではリークを生じた。

【 0 0 8 8 】

【 発明の 効 果 】

本発明によれば、厚膜構成でありながら低電圧駆動が可能な有機 E L 素子を提供することができる。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態の有機 E L 素子の断面図である。

【 符 号 の 説 明 】

- 1、2 有機 E L 素子
- 1 1 基板
- 1 2 陽極
- 1 3 正孔輸送層（電荷輸送層）
- 1 4 発光層
- 1 5 電子輸送層（電荷輸送層）
- 1 6 陰極
- 1 7 無機化合物層

【 図 1 】

